ORSAY
Série A. N°
N° D'o : 164

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD, CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Alain VASSEL

Sujet de la Thèse : Etude des facteurs métallurgiques et électrochimiques de la corrosion sous contrainte des alliages de titane TA6V et TU2 par des essais fondés sur les concepts de la mécanique de la rupture et la technique d'autoradiographie du tritium.

Soutenue le 19 juin 1972 devant la Commission d'Examen

MM.	P. LACOMBE	Président
	J. MONTUELLE	Examinateurs
	J. TALBOT	
	B. HOCHEID	
	M. EL GAMMAL	Invité

O.N.E.R.A.
29, Avenue de la Division Leclerc,
92 CHATILLON
1972

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD, CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Alain VASSEL

Sujet de la Thèse : Etude des facteurs métallurgiques et électrochimiques de la corrosion sous contrainte des alliages de titane TA6V et TU2 par des essais fondés sur les concepts de la mécanique de la rupture et la technique d'autoradiographie du tritium.

Soutenue le 19 juin 1972 devant la Commission d'Examen

MM.	P. LACOMBE	Président
	J. MONTUELLE	Examinateurs
	J. TALBOT	
	B. HOCHEID	
	M. EL GAMMAL	Invité

O.N.E.R.A.
29, Avenue de la Division Leclerc,
92 CHATILLON
1972

UNIV.
LEIDEN
DBL.

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué à l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales. Mes premiers remerciements vont à son Directeur Général, M. le Professeur CASTAING, qui m'a permis de le mener à bien.

Je remercie tout particulièrement M. EL GAMMAL, Directeur Scientifique à la division des Matériaux, à qui revient l'idée de cette étude, et qui m'a guidé dans l'orientation des recherches.

Je voudrais exprimer ma vive gratitude à M. le Professeur LACOMBE qui a accepté de diriger cette thèse et d'en suivre le déroulement. Je lui dois de m'avoir permis l'accès à la cellule au tritium de son laboratoire.

Je remercie MM. AUCOUTURIER et LAPASSET, chercheurs au laboratoire de M. le Professeur LACOMBE, pour m'avoir familiarisé avec la technique délicate qu'est l'autoradiographie.

Mes remerciements vont également à M. MARTINOD et Mme RENON pour l'aide appréciable et l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude ainsi qu'aux ingénieurs et techniciens de l'O.N.E.R.A. qui ont contribué à ce travail d'une façon ou d'une autre.

TABLE DES MATIERES

Résumé 3

Introduction 4

Chapitre I – Etat des connaissances actuelles et orientation des recherches 5
I,1 – Principaux types d'alliages de titane. 5
I,2 – Résumé des travaux antérieurs. 6
I,2.1 – Systèmes H–N–O. 6
I,2.1.1 – acide nitrique. 6
I,2.1.2 – N_2O_4. 6
I,2.2 – fissuration dans les milieux organiques variés non aqueux. 6
I,2.2.1 – méthanol pur. 6
I,2.2.2 – milieux organiques chlorés et fluorés. 7
I,2.3 – corrosion sous contrainte dans les milieux méthanol - halogène - eau. 7
I,2.4 – corrosion sous contrainte dans les sels chauds. 7
I,2.5 – Fissuration dans les solutions aqueuses halogénées. 8
I,2.5.1 – Influence de la composition et de l'état structural. 8
I,2.5.2 – Effet d'épaisseur. 9
I,2.5.3 – Influence du milieu. 9
I,2.5.4 – Mécanismes proposés pour la fissuration par corrosion sous contrainte dans les solutions aqueuses halogénées. 9
I,2.6 – Conclusion. 10
I,3 – Orientation des recherches. 11

Chapitre II – Matériaux et méthodes expérimentales. 12
II,1 – Alliages utilisés. 12
II,2 – Réalisation des traitements thermiques. 12
II,3 – Micrographie optique. 12
II,4 – Microscopie électronique. 13
II,5 – Examens radiocristallographiques. 13
II,6 – Essais de traction. 13
II,7 – Préparation des éprouvettes de criquage. 13
II,8 – Conduite des essais de propagation des fissures. 14
II,9 – Méthodes électrochimiques. 16
II,9.1 – Enregistrement des courbes potentiel-temps. 16
II,9.2 – Tracé des courbes potentiocinétiques. 16

Chapitre III – Influence des facteurs métallurgiques sur la propagation des fissures en eau salée. 17
III,1 – Etude de l'alliage TU2. 17
III,1.1 – Introduction. 17
III,1.2 – Influence du stade de précipitation sur la fissuration par corrosion sous contrainte. 18
III,2 – Etude de l'alliage TA6V. 20
III,2.1 – Introduction. 20
III,2.2 – Influence de la texture. 20
III,2.3 – Influence de la teneur en hydrogène de l'alliage. 21
III,2.4 – Influence de la température de trempe sur état trempé et revenu. 22
III,2.5 – Influence de la température de revenu sur état trempé et revenu. 24
III,2.6 – Comparaison d'une structure équiaxe et d'une structure aciculaire. 24
III,2.7 – Etude micrographique et microfractographique de la propagation des fissures de corrosion sous contrainte. 25
III,3 – Utilisation des résultats. 28

Chapitre IV – Etude du mécanisme de fissuration par corrosion sous contrainte en eau salée de l'alliage TA6V. 30
IV,1 – Introduction. 30
IV,2 – Observations préliminaires de l'influence de la teneur en hydrogène du matériau sur la valeur K_{IC}. 30
IV,3 – Etude du mécanisme de criquage en eau salée par des méthodes électrochimiques. 31
IV,3.1 – Evolution du potentiel de dissolution d'une éprouvette sous charge. 32
IV,3.2 – Enregistrement des courbes de polarisation cathodique en fonction du pH de la solution. 33
IV,4 – Mise en évidence par autoradiographie à haut pouvoir de résolution du rôle de l'hydrogène dans le mécanisme de fissuration en eau salée. 34
IV,4.1 – Méthodes expérimentales et but des essais. 34
IV,4.2 – Résultats. 35

Chapitre V – Interprétation des résultats. 38
V,1 – Relation entre les arrangements de dislocations et la sensibilité à la fissuration par corrosion sous contrainte. 38
V,2 – Mécanisme d'introduction et de piégeage de l'hydrogène dans l'alliage TA6V. 39
V,3 – Interprétation des essais de propagation des fissures. 40

VI – Conclusion. 42

Références. 43

FACTEURS MÉTALLURGIQUES ET ÉLECTROCHIMIQUES DE LA CORROSION SOUS CONTRAINTE DES ALLIAGES DE TITANE. *

par Alain VASSEL

RÉSUMÉ

Les concepts de la mécanique de la rupture sont appliqués dans l'étude de la fissuration par corrosion sous contrainte en eau salée de deux alliages de titane industriels : le TA6V et le TU2.

L'alliage TU2 s'est révélé tout à fait insensible au criquage en milieu corrosif dans les états trempés et revenus.

Il est montré qu'il est possible de rendre l'alliage TA6V à peu près insensible à la propagation des fissures en eau salée par un chauffage dans le domaine β précédant un traitement de trempe et revenu habituel.

La technique d'autoradiographie à haut pouvoir de résolution du tritium a permis d'établir que le mécanisme de fissuration par corrosion sous contrainte est une forme de fragilisation par l'hydrogène.

Descripteurs (thésaurus CEDOCAR) : Corrosion contrainte – Criques – Propagation criques – Fatigue mécanique – Essais embruns salins – Alliages titane – Autoradiographie – Tritium – Fragilisation hydrogène.

*

METALLURGICAL AND ELECTROCHEMICAL ASPECTS OF STRESS CORROSION CRACKING OF TITANIUM ALLOYS.

SUMMARY

Linear elastic fracture mechanics is applied in the study of stress corrosion cracking in saline water of two industrial titanium alloys : TA6V and TU2.

TU2 alloy was found quite insensitive to cracking in the corrodent in the quenched and aged states.

It is shown that it is possible to make TA6V alloy nearly insensitive to stress corrosion cracking by heating in the β range before an usual quenching and aging treatment.

The electron microautoradiography technique of tritium permitted to establish that the mechanism of crack propagation in saline water is a form of hydrogen embrittlement.

Descriptors (NASA thesaurus) : Stress corrosion – Cracking (fracturing) – Crack propagation – Metal fatigue – Salt spray tests – Titanium alloy – Autoradiography – Tritium – Embrittlement.

---

* *Etude effectuée sous contrat de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (D.G.R.S.T.).*

INTRODUCTION

Par leurs caractéristiques mécaniques élevées, leur faible densité et leur excellente résistance à la corrosion dans de nombreux milieux, les alliages de titane présentent un grand intérêt pour la construction navale, les industries aéronautique et chimique.

Le titane est un métal chimiquement très réactif mais il se recouvre dans la plupart des milieux d'une fine couche d'oxyde protectrice. Pendant longtemps on crut le titane et ses alliages insensibles à la corrosion sous contrainte.

Les chercheurs qui les premiers abordèrent ce problème [1] [2] rapportent l'insensibilité totale de ce métal à la fissuration dans les solutions aqueuses bouillantes à 42 % $MgCl_2$ ou à 10 % NaOH, réputées sévères pour les aciers inoxydables. Cette excellente résistance était attribuée à la stabilité du film d'oxyde protecteur.

Cependant plusieurs ruptures d'alliages de titane par corrosion sous contrainte se produisirent dans des milieux très divers [3] ; ces ruptures étaient dues à la présence de microfissures créant des concentrations de contrainte. De ce fait en 1965 au Naval Research Laboratory, **Brown** recommandait, pour l'étude de la corrosion sous contrainte des alliages de titane et des alliages à hautes caractéristiques en général, l'emploi d'une éprouvette entaillée et préfissurée par fatigue à la place des échantillons lisses utilisés jusqu'alors.

Ce type d'essai qui s'est répandu aux Etats Unis dans les laboratoires de recherche, et que nous avons utilisé dans notre travail, permet d'appliquer les équations de la mécanique linéaire élastique de la rupture mais également de calculer la longueur critique de défauts susceptibles de se propager brutalement sous l'action des contraintes.

Au moment où nous avons commencé cette étude, des essais systématiques assez nombreux avaient été effectués sur diverses nuances d'alliages de titane : la faible résistance de ces alliages à la propagation des fissures sous contrainte dans un milieu corrosif limitait leur utilisation dans certains cas.

En vue d'améliorer la sécurité d'emploi de ces alliages, la première partie de cette thèse a été consacrée à une étude plus approfondie des facteurs métallurgiques – texture, microstructure – qui influencent la tenue à la fissuration par corrosion sous contrainte de l'alliage Ti 6 Al 4 V (TA6V) dont les applications sont le plus nombreuses dans l'aéronautique. Nous avons également étudié l'alliage Ti 2,5 Cu (TU2), un des plus utilisés industriellement après le TA6V, et dont la résistance à la fissuration était inconnue.

Les différences de sensibilité au criquage obtenues après divers traitements thermiques nous ont amené à déterminer le rôle de la structure dans le mode de propagation des fissures.

Ayant ainsi défini les paramètres métallurgiques dont dépend la résistance à la fissuration par corrosion sous contrainte, nous avons pu dans la dernière partie de ce travail aborder l'étude du mécanisme de propagation des fissures. Nous nous sommes surtout efforcé de savoir si le criquage des alliages de titane en eau salée résulte d'une forme de fragilisation par l'hydrogène. Dans ce but nous avons employé des méthodes d'investigation différentes de celles utilisées dans les travaux antérieurs : il s'agit essentiellement de mesures électrochimiques et de la technique de localisation du tritium – isotope radioactif de l'hydrogène – par autoradiographie à haut pouvoir de résolution.

CHAPITRE I

ETAT DES CONNAISSANCES ACTUELLES ET ORIENTATION DES RECHERCHES

I,1 – PRINCIPAUX TYPES D'ALLIAGES DE TITANE.

Le titane non allié possède à la température ambiante une structure hexagonale compacte appelée phase α dont les paramètres sont : $a = 2{,}95$ Å, $c = 4{,}68$ Å, $c/a = 1{,}587$. Au cours du chauffage cette phase α se transforme à 880 °C en une structure cubique centrée appelée phase β de paramètre $a = 3{,}30$ Å. La phase β est stable jusqu'au point de fusion à 1 660 °C.

Les divers éléments d'alliage tendent à élargir le domaine d'existence de la phase α, ou celui de la phase β, ou sont indifférents. Ils sont donc classés respectivement "alphagènes", "bêtagènes" ou neutres.

L'addition d'un élément d'alliage fait apparaître dans le diagramme d'équilibre un domaine biphasé $\alpha + \beta$. Les éléments alphagènes élèvent la température de transformation alors que les éléments bêtagènes l'abaissent.

Les éléments bêtagènes se subdivisent en deux groupes :

– Les éléments β - eutectoïdes donnant naissance à des composés intermétalliques définis.

– Les éléments β isomorphes qui stabilisent la phase β jusqu'à la température ambiante.

Les éléments à faible rayon (C, B, O, H, N) entrent en insertion dans le réseau alors que les autres forment des solutions solides de substitution. Cette classification est représentée par la figure 1.

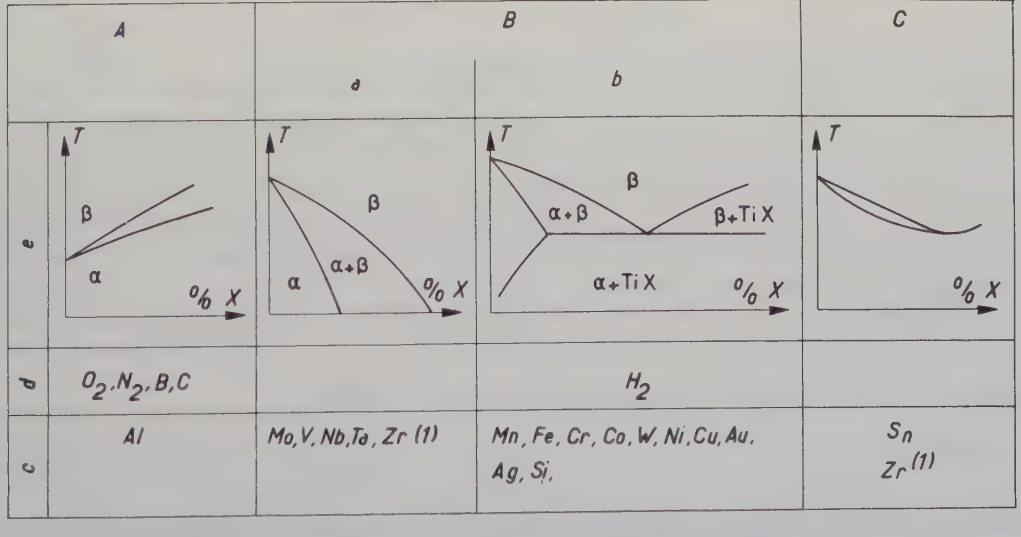


Fig. 1 – Classification des éléments d'alliage de titane.
A, alphagènes. – *B*, bêtagènes. – *C*, neutres. –
a, isomorphes. – *b*, eutectoïdes. – *c*, substitution. –
d, insertion. – *e*, diagrammes.
(1) le zirconium a un diagramme du type étain, mais abaisse considérablement les points de transformation.

Dans les alliages industriels, les effets des différents éléments de chaque classe sont approximativement additifs et les alliages sont classés, au point de vue métallurgique, en alliages α, α-β ou β suivant la nature des phases en équilibre à la température ambiante.

I,2 – RESUME DES TRAVAUX ANTERIEURS.

La fissuration par corrosion sous contrainte d'alliages de titane se produit dans une grande variété de milieux aussi **Staehle** [4] propose de regrouper ces milieux agressifs en cinq classes :

– systèmes comportant H–N–O : HNO_3 et N_2O_4.

– milieux organiques variés et non aqueux : méthanol, solvants chlorés, fréons.

– système méthanol – halogène – eau.

– sels à haute température : NaCl entre 300 °C et 450 °C.

– milieux aqueux halogénés à température ambiante.

Nous allons étudier plus en détail chacune de ces classes puis nous les comparerons.

I,2.1 – Systèmes H–N–O.

I,2.1.1 – Acide nitrique.

Le premier incident lié à la corrosion sous contrainte d'un alliage de titane concernait la rupture brutale d'un réservoir contenant de l'acide nitrique fumant [5]. Les fissures suivaient un chemin intergranulaire. Il faut noter que ce phénomène n'a lieu qu'en présence d'acide nitrique fumant anhydre.

L'addition de 2 % d'eau supprime cette fragilisation.

I,2.1.2 – N_2O_4.

Les alliages de titane se fissurent intergranulairement dans du tétroxyde d'azote contenant de l'oxygène dissous mais ils deviennent insensibles si ce milieu contient en excès du NO [6]. En effet on sait que NO et l'oxygène ne peuvent coexister, il se produit la réaction suivante :

$$NO + 1/2\ O_2 \rightarrow NO_2\ .$$

Cette réaction consomme l'oxygène responsable de la fissuration.

Plusieurs mécanismes ont été proposés. L'oxygène réagit spontanément avec le tétroxyde d'azote en présence d'eau pour former de l'acide nitrique. Il pourrait donc se produire, comme dans le cas de l'acide nitrique, un phénomène de fragilisation par l'hydrogène [7]. Il a été observé par ailleurs que la croissance d'une couche d'oxyde se produit dans N_2O_4 "oxygéné" alors que dans N_2O_4 "inhibé" cette même couche ne se forme pas. Les auteurs concluent donc à un mécanisme de fissuration par ruptures successives de la couche d'oxyde [8].

I,2.2 – Fissuration dans les milieux organiques variés non aqueux.

I,2.2.1 – Méthanol pur.

Sanderson et **Scully** ont observé que pour les alliages de titane possédant une teneur en aluminium supérieure à 5 %, la phase α est sujette à une fissuration transgranulaire rapide [9]. Ils suggèrent l'existence de deux réactions : la formation transgranulaire d'hydrure et la dissolution sélective des joints de grains α. La première de ces réactions peut avoir lieu dans tout milieu ou la pellicule protectrice est altérée et où l'hydrogène peut se décharger par réaction du milieu agressif avec le titane.

Il a été montré d'une façon indiscutable que la réaction suivante a lieu entre le titane et le méthanol en phase vapeur [10].

$$4\ CH_3OH + Ti \rightarrow (CH_3O)_4Ti + 2\ H_2\ .$$

Il semble que cette réaction soit possible en milieu liquide à température ambiante, catalysée par une surface fraîche de titane [8].

Le dégagement d'hydrogène pourrait entraîner la fragilisation du matériau. Ce mécanisme de fragilisation par l'hydrogène est confirmé par l'observation d'un hydrure TiH_2 sur les surfaces de rupture d'échantillons fracturés dans du méthanol anhydre [11] [12].

I,2.2.2 – Milieux organiques chlorés et fluorés.

Divers incidents ont révélé la sensibilité à la fissuration des alliages de titane dans les milieux organiques chlorés : chloroforme, tétrachlorure de carbone, trichloréthylène [13] [14].

D'après **Cotton** [15], trois types de réaction chimique qui conduisent à la fragilisation d'alliages de titane α (Ti 5 Al 2,5 Sn, Ti 8 Al 1 Mo 1 V) peuvent être retenus :

– formation de HCl catalysée par la surface métallique

– oxydation du composé organique chloré avec formation de HCl

– attaque corrosive de la surface du métal par HCl formé.

Pour ce qui est de la fissuration dans les fréons, il semble que l'état de surface du matériau joue un rôle prépondérant [16] [17].

Cette sensibilité a été attribuée à la présence de traces de chlore mais en fait le mécanisme est mal connu [18].

I,2.3 – Corrosion sous contrainte dans les milieux méthanol – halogène – eau.

Des études ont été entreprises sur la tenue à la corrosion sous contrainte d'éprouvettes lisses de titane pur et d'alliages binaires Ti - Al dans des solutions méthanol - iode [19]. Pour le titane pur et les alliages Ti - Al dont la teneur en aluminium est inférieure à 5 % en poids, les fissures suivent un chemin intergranulaire. Pour des teneurs supérieures à 5 % d'aluminium en poids, la zone de corrosion sous contrainte est intergranulaire tandis que la zone de rupture brutale est transgranulaire. Dans tous les matériaux étudiés la corrosion sous contrainte intergranulaire est supprimée soit par polarisation cathodique soit par introduction d'une quantité suffisante d'eau dans la solution méthanol - iode.

L'application d'un courant anodique diminue fortement les temps de rupture. Ces observations suggèrent que le mécanisme de fissuration est une dissolution anodique du métal à fond de fissure. Cette hypothèse a été confirmée par d'autres résultats [20] [21].

Il faut rappeler ici les phénomènes très différents observés avec du méthanol pur : les fissures sont transgranulaires et requièrent pour se propager la présence de concentrations de contrainte. Enfin un mécanisme de fragilisation par l'hydrogène est le plus souvent rendu responsable de la fissuration.

I,2.4 – Corrosion sous contrainte dans les sels chauds.

La sensibilité des alliages de titane à ce type de milieu a été mis en évidence par de nombreux essais de laboratoire mais il n'a pas été signalé de rupture en service due à la corrosion sous contrainte par les sels chauds [22].

Tous les alliages commerciaux, excepté le titane pur, sont sensibles à des degrés divers. Les alliages α tels que le Ti 5 Al 2,5 Sn ou le Ti 7 Al 12 Zr sont les plus sensibles. Les alliages α - β

le sont moins mais leur résistance à la corrosion sous contrainte décroît si le pourcentage d'aluminium croît [23].

Ce phénomène dépend de la température, de la contrainte et de la durée de l'essai. La gamme de température où la sensibilité est la plus grande se situe entre 300 °C et 450 °C. Les temps de rupture diminuent si la contrainte ou si la température s'élèvent.

Le rôle de l'oxygène et de l'eau dans la corrosion sous contrainte par les sels chauds ont été beaucoup étudiés. Tous les auteurs sont d'accord sur la nécessité de la présence d'oxygène [24] [25]. L'influence de l'eau est moins nette. Il semble que lorsque les sels déposés sur l'éprouvette sont hydratés ou que l'atmosphère ambiante est humide (2 % d'eau) les fissurations sont plus rapides qu'en l'absence d'eau [26]. Par contre l'addition d'une faible quantité d'eau en excès améliore la résistance des alliages.

Ces résultats indiqueraient donc l'existence d'un seuil d'humidité critique.

Le mécanisme de cette fissuration n'est pas entièrement compris. Plusieurs théories ont été proposées mettant en cause le chlore, l'acide chlorhydrique gazeux ou une forme de fragilisation par l'hydrogène mais aucune de ces trois théories ne permet d'expliquer toutes les observations [15] [27] [28] [29].

I,2.5 – Fissuration dans les solutions aqueuses halogénées.

Nous développerons plus largement cet aspect qui fait l'objet de notre étude.

L'utilisation du titane dans divers assemblages pour grandes profondeurs marines ou pour l'aviation pose le problème de la susceptibilité de ce métal à la fissuration dans l'eau de mer.

Le titane et ses alliages offrent généralement une excellente résistance à la corrosion simple dans les solutions aqueuses neutres d'halogènures et en particulier dans l'eau de mer. Cependant des exemples de fissuration par corrosion sous contrainte dans ces milieux ont été signalés tant au laboratoire qu'en service industriel.

Les nombreux travaux publiés rapportent l'influence de plusieurs facteurs.

I,2.5.1 – Influence de la composition et de l'état structural.

Les alliages α (Ti 8 Al 1 Mo 1 V, Ti 5 Al 2,5 Sn) sont les plus sensibles [30]. Cette sensibilité est attribuée au pourcentage élevé d'aluminium ou d'autres éléments alphagènes responsables de la précipitation d'une phase ordonnée fragilisante du type Ti_3Al [31]. La présence d'oxygène dans l'alliage est également néfaste pour une teneur dépassant 0,2 % atomique [32] [33].

Les alliages α - β (Ti 6 Al 4 V, Ti 4 Al 3 Mo 1 V) sont moins sensibles. L'addition d'éléments bêtagènes isomorphes (Mo, V) accroît le pourcentage volumique de la phase β, cubique centrée, plus ductile que la phase α, hexagonale compacte, et améliore la résistance de ces alliages à la fissuration par corrosion sous contrainte [30]. Un excès de ces éléments peut conduire à la formation de la phase ω qui fragilise les alliages [32] [34].

Alors que la phase β améliore la tenue à la corrosion sous contrainte dans les alliages α - β, les alliages β sont plus sensibles que les alliages α dans les essais sur échantillons lisses. Les examens microscopiques ont montré que les criques de corrosion sous contrainte se propagent dans un alliage β dans un même grain suivant deux et même trois séries de plans $\{100\}$ du réseau cubique centré [35]. Dans les alliages α ces mêmes criques se propagent suivant un plan unique dont l'angle avec le plan de base $(0001)_\alpha$ du réseau hexagonal compact est environ de 15° [36].

Cette sensibilité des alliages β dans les essais à contrainte uniaxiale peut être expliquée par le fait que la contrainte normale et la contrainte parallèle au plan de clivage doivent dépasser simultanément des valeurs critiques [37]. En effet ce double critère est plus facilement satisfait dans la phase β, cubique centrée, que dans la phase α, hexagonale compacte, à degré de symétrie inférieur où la présence d'aluminium réduit de plus le nombre des systèmes de glissement [38].

Les traitements thermiques qui font apparaître les phases fragilisantes Ti_3Al ou ω sont à éviter. Un refroidissement lent effectué sur l'alliage Ti 8 Al 1 Mo 1 V le rend sensible [39] ; or dans cet état structural il a été observé par microdiffraction électronique sur lames minces des réflexions de structure qui révèlent la présence de la phase ordonnée Ti_3Al. La tendance à l'ordre dans la phase α de l'alliage Ti 6 Al 4 V a été trouvée après un revenu à basse température [34]. Pour ce traitement thermique l'alliage est sensible [32].

I,2.5.2 – Effet d'épaisseur.

Ce phénomène est très marqué pour les alliages de titane α et α - β : lorsque l'épaisseur des éprouvettes utilisées diminue, la sensibilité à la corrosion sous contrainte décroît. Un alliage qui possède une faible résistance à la fissuration peut devenir tout à fait insensible si les éprouvettes employées sont suffisamment minces [35] [39] [40]. Pour des éprouvettes entaillées, l'état des contraintes est biaxial si l'éprouvette est mince mais il devient triaxial si elle est épaisse. Cette différence d'état des contraintes permet d'expliquer l'effet d'épaisseur. En effet nous avons vu que les criques se propagent d'une manière privilégiée suivant un plan proche du plan de base de la phase α. Il s'ensuit que dans un état de contraintes triaxiales le plus grand nombre de grains α peut répondre aux conditions de propagation, ce qui entraîne une plus forte sensibilité à la fissuration.

I,2.5.3 – Influence du milieu.

L'identification de l'agent corrosif spécifique a fait l'objet de nombreuses expériences. La présence d'oxygène dissous semble indispensable [26] [41]. Cette condition étant satisfaite, la fissuration par corrosion sous contrainte n'a lieu qu'en présence des anions Br^-, I^-, Cl^- [42]. L'anion F^- ainsi que les cations alcalins et alcalino-terreux ne sensibilisent pas les alliages. Les anions SO_4^{--}, NO_3^- et OH^- sont des inhibiteurs : ils favorisent la formation d'une couche passive protectrice [43].

I,2.5.4 – Mécanismes proposés pour la fissuration par corrosion sous contrainte dans les solutions aqueuses halogénées

Nous allons considérer successivement les deux étapes du phénomène : l'initiation puis la propagation des fissures. D'une façon générale, malgré le nombre important d'études consacrées à ce problème, le mécanisme est l'objet d'explications divergentes.

Comme le titane et ses alliages ne subissent pas de corrosion par piqûres dans les solutions aqueuses d'halogénures à température ambiante, il doit se produire une rupture du film passif pour initier une fissure. La plupart des auteurs pensent que cette rupture est provoquée par la formation d'une marche de glissement qui met le métal en contact avec la solution corrosive. La propagation de la fissure résulte alors de l'interaction du milieu corrosif et du métal mis à nu. Deux mécanismes ont été proposés pour la propagation : fragilisation par l'hydrogène ou dissolution anodique.

La première de ces hypothèses est principalement défendue par **Sanderson, Powell** et **Scully** [33] [44] [45].

Ces chercheurs ont observé que les éprouvettes d'alliages de titane α se rompaient ductilement dans l'air et par clivage dans une solution aqueuse à 3,5 % NaCl.

Ils supposent que lors de la repassivation de la marche de glissement, de l'hydrogène provenant des réactions électrochimiques pénètre dans le réseau ou les contraintes y favorisent la précipitation d'un hydrure. Cet hydrure fragile serait responsable des faciès de clivage observés et de la faible résistance des alliages α à la propagation des fissures en milieu corrosif.

Plusieurs résultats expérimentaux ont amené **Beck** et ses collaborateurs [43] [46] [47] [48] à proposer un mécanisme de dissolution anodique sur la base de considérations théoriques de cinétique électrochimique. La réaction de dissolution anodique à fond de fissure responsable de la propagation serait :

(1) $$Ti + 2\ X^- \rightarrow TiX_2 + 2\ e^-$$

où X^- est un halogénure. Le composé TiX_2 s'adsorberait sur les parois de la fissure où il serait ensuite hydrolysé suivant la réaction :

(2) $$TiX_2 + 2\ H_2O \rightarrow TiO_2 + 2\ X^- + 4\ H^+ + 2\ e^- .$$

L'halogénure X^- régénéré par la réaction (2) diffuserait alors à fond de fissure pour participer à nouveau à la réaction (1) de dissolution anodique.

Une troisième réaction de décharge de l'ion hydrogène aurait lieu aussi à fond de fissure mais les quantités d'hydrogène mises en jeu seraient trop faibles, d'après ces auteurs, pour que des hydrures puissent se former.

D'autres études ont montré que l'application d'un potentiel cathodique stoppe la propagation d'une fissure et qu'une telle polarisation rend équivalentes les contraintes de fracture dans l'eau de mer et dans l'air [42] [43]. Les auteurs écartent alors l'hypothèse d'un mécanisme de fragilisation par l'hydrogène. Cette interprétation nous paraît contestable [49] [50] : en effet la polarisation cathodique s'accompagne de la formation d'anions OH^- qui sont des inhibiteurs de la fissuration par corrosion sous contrainte des alliages de titane dans les solutions aqueuses halogénées.

Enfin il faut noter qu'une polarisation anodique n'accentue pas la sensibilité à la fissuration : elle conduirait même à une certaine amélioration.

I,2.6 – Conclusion.

Ces dernières années, un important effort de recherche a été entrepris pour une meilleure compréhension du phénomène de corrosion sous contrainte d'alliages de titane commerciaux ou expérimentaux dans divers milieux agressifs. Néanmoins rares sont les cas pour lesquels un mécanisme a été identifié avec certitude.

Ces travaux ont mis en évidence divers paramètres de nature mécanique, électrochimique et métallurgique qui affectent l'initiation et la propagation des fissures.

Essayons de dégager les faits essentiels :

– La composition de l'alliage joue généralement un rôle important. Pour la plupart des milieux on peut prévoir la sensibilité d'un alliage de titane à la corrosion sous contrainte en considérant simplement sa composition. Par exemple, la sensibilité croît si le pourcentage d'aluminium s'élève. Les éléments alphagènes tels que l'étain et l'oxygène ainsi que les éléments bêtagènes eutectoïdes comme le manganèse et le cobalt donnent le même effet.

Au contraire la sensibilité décroît si le pourcentage d'éléments bêtagènes isomorphes croît (Mo, V, Nb, Ta). Parmi ces derniers éléments l'effet du molybdène est le plus favorable.

– En ce qui concerne les paramètres mécaniques, la présence d'une concentration de contrainte, telle qu'une fissure de fatigue, est nécessaire pour mettre en évidence la sensibilité à la corrosion sous contrainte dans les milieux organiques non aqueux et les solutions aqueuses halogénées. La propagation est alors transgranulaire. Pour les autres milieux une contrainte uniaxiale suffit pour provoquer une fissuration qui est alors généralement intergranulaire.

– Tandis que l'oxygène semble indispensable à la fissuration, une quantité d'eau suffisante additionnée au milieu corrosif désensibilise l'alliage. Cet effet de l'eau est attribué à sa contribution dans la formation d'une couche d'oxyde protectrice.

– A l'exception du cas de N_2O_4 le mécanisme implique au moins en partie une phase électrochimique.

– Des mécanismes qui font intervenir le chlore ou (et) l'hydrogène ont été le plus souvent proposés. La présence d'ions chlorure semble accroître la susceptibilité à la fissuration dans la plupart des milieux ce qui fait penser à un mécanisme de dissolution anodique. Dans certains cas, on a pu mettre en évidence la fragilisation par un élément chimique issu du milieu : l'hydrogène est le plus

souvent impliqué. D'une façon générale, ces mécanismes ne sont pas bien connus : ils sont sujets à diverses hypothèses et manquent de preuves expérimentales.

I,3 – ORIENTATION DES RECHERCHES.

Plusieurs critères nous ont guidé dans le choix des alliages, du milieu corrosif et des méthodes d'essais.

Nous avons employé deux alliages de titane parmi les plus utilisés industriellement en France : le Ti 6 Al 4 V (TA6V), alliage α - β , et le Ti 2,5 Cu (TU2), alliage α plus composé intermétallique. Le TA6V présente également l'avantage de nombreuses possibilités de traitements thermiques ce qui permet une étude approfondie de l'influence des facteurs métallurgiques. Il était intéressant aussi de choisir l'alliage TU2 car sa résistance à la corrosion sous contrainte était inconnue.

Une solution à 35 grammes par litre de NaCl (pH 6,5) à température ambiante a été utilisée comme milieu d'essais. Différentes considérations ont déterminé ce choix. Elles sont de nature industrielle : l'emploi des alliages de titane dans la construction aéronautique et navale pose le problème de la sensibilité de ce métal à la fissuration dans l'eau de mer. Elles sont également de nature expérimentale : cette solution aqueuse permet plus facilement que d'autres milieux, tels que les solvants organiques ou les sels chauds, la mise en œuvre de méthodes électrochimiques dans l'étude du mécanisme de fissuration. Le rôle de l'hydrogène dans ce mécanisme a été plus particulièrement étudié grâce à une technique récente : l'autoradiographie à haut pouvoir de résolution [51].

Jusqu'à ces dernières années, les essais de corrosion sous contrainte étaient effectués sur des échantillons lisses. Plusieurs alliages à hautes caractéristiques étaient réputés tout à fait insensibles à la corrosion sous contrainte. Or il est apparu pour ces alliages que la présence d'une concentration de contrainte rendait ces matériaux très sensibles à la fissuration : c'est le cas des alliages de titane dans les solutions aqueuses d'halogénures. Cette sensibilité était telle que l'alliage de titane initialement prévu pour la construction de l'avion de transport supersonique américain avait été dans un premier temps mis à l'écart. De ce fait **Brown** [52] [53] a préconisé l'emploi d'un nouveau type d'éprouvette pour l'étude de la corrosion sous contrainte d'alliages à hautes caractéristiques : il s'agit d'une éprouvette entaillée et préfissurée par fatigue. Une très forte concentration de contrainte est ainsi obtenue. Cette méthode permet non seulement d'obtenir une concentration de contrainte "naturelle" mais également d'appliquer les équations de la mécanique linéaire élastique de la rupture. Cependant ce type d'essai que nous avons utilisé ne permet que l'étude de la propagation des fissures ; celle de l'initiation est très difficile, voire impossible.

CHAPITRE II

MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

II,1 – ALLIAGES UTILISES.

L'étude a porté sur deux tôles de 5 mm d'épaisseur, la première en TA6V, la seconde en TU2. La tôle en TA6V était livrée à l'état recuit, celle de TU2 à l'état mis en solution. La composition chimique moyenne des deux alliages, déterminée pour les éléments principaux par séparation sur résine échangeuse d'ions [54], est donnée par le tableau I.

Tableau I.

COMPOSITION CHIMIQUE teneurs pondérales									
ALLIAGES	%						ppm		
	Al	V	Cu	Fe	Si	C	H	O	N
TA 6V	6,10	4,00	-	0,17	0,03	0,06	45	1900	90
TU 2	-	-	2,90	0,15	0,04	0,01	30	1250	45

II,2 – REALISATION DES TRAITEMENTS THERMIQUES.

Le titane possède une grande affinité chimique à haute température pour de nombreux éléments. Les atmosphères classiques de traitement thermique contiennent généralement à l'état élémentaire ou combiné de l'oxygène, hydrogène, azote et carbone. La diffusion de ces éléments dans le titane rend ce matériau fragile : il convient donc de prendre des précautions lorsqu'on effectue des traitements thermiques. Nous avons traité les deux alliages à l'air sur ébauche dans un four électrique.

L'analyse des gaz dans le matériau a montré l'absence de contamination après un écroutage de 0,5 mm sur toutes les faces de l'ébauche.

L'alliage TA6V possède une faible trempabilité aussi nous avons utilisé pour les traitements de trempe un four vertical placé au-dessus d'un bac d'eau. Le temps de transfert est réduit à la chute libre de l'ébauche c'est-à-dire 0,4 s.

II,3 – MICROGRAPHIE OPTIQUE.

Les échantillons sont polis mécaniquement jusqu'au papier 600 puis électrolytiquement sur DISA électropol avec le bain A3 (60 cc acide perchlorique, 340 cc butylcellosolve, 600 cc méthanol). Ce polissage électrolytique présente le double avantage de sa grande rapidité d'exécution et de sa qualité. Les réactifs d'attaque employés ont été choisis pour leur bonne sélectivité et leur agressivité inférieure à celle des solutions habituellement employées. La composition de ces réactifs est pour le TA6V :

acide fluorhydrique à 40 % en poids (d = 1,13)	1 cc
acide nitrique (d = 1,33)	12 cc
eau permutée	87 cc

pour le TU 2 :

acide fluorhydrique à 40 % en poids (d = 1,13)	2 cc
acide nitrique (d = 1,33)	2 cc
eau permutée	96 cc

Les temps d'attaque varient de 15 s à 30 s suivant l'alliage et la structure.

II,4 – MICROSCOPIE ELECTRONIQUE.

Les lames minces sont obtenues de la façon suivante : une plaquette de 2 cm^2 est usinée par électro-érosion à 0,8 mm d'épaisseur puis préamincie par polissage électrolytique à balayage dans la solution A3 jusqu'à une épaisseur de 0,1 mm.

L'amincissement final de pastilles de 3 mm de diamètre prélevées dans la plaquette est réalisé en cellule par jet d'électrolyte avec la même solution A3. Nous n'avons pas employé dans cette préparation de polissage chimique afin d'éviter la contamination des échantillons par l'hydrogène.

Les lames minces ont été examinées sur un microscope électronique Philips EM200.

II,5 – EXAMENS RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES.

Les rayons X de grande longueur d'onde excitent la fluorescence du titane, aussi les seules radiations utilisables sont celles du cuivre et du molybdène. Les examens ont été réalisés par transmission sur des lames de 0,03 mm d'épaisseur obtenues par polissage électrolytique à balayage.

Une chambre de cristal tournant a servi pour l'étude de la texture. Nous avons employé la radiation K_{α_1} du molybdène et des temps de pose de 22 h sous 40 kV et 10 mA.

La recherche des phases a été réalisée sur une chambre Seeman Bohlin. La radiation K_{α_1} du cuivre a été utilisée pour son meilleur pouvoir dispersif. Les conditions d'obtention des diagrammes étaient : 20 h sous 35 kV et 20 mA.

II,6 – ESSAIS DE TRACTION.

Les caractéristiques mécaniques de chaque structure étudiée ont été déterminées à partir de la moyenne des valeurs trouvées pour deux essais de traction effectués sur les éprouvettes représentées sur la figure 2. La limite élastique conventionnelle à 0,2 % a été obtenue avec précision par extensométrie. Les essais étaient réalisés à une vitesse de déformation de $5 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}.

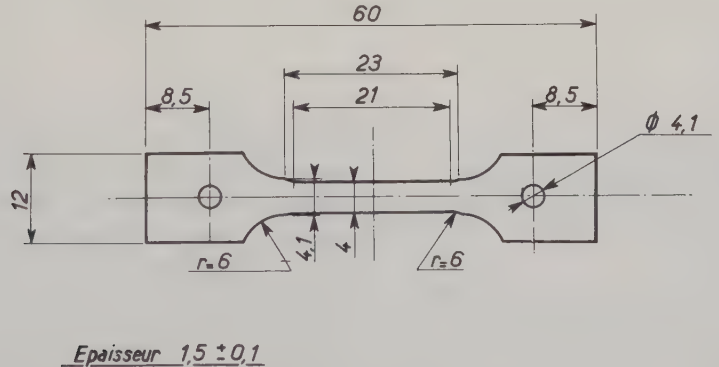


Fig. 2 – Eprouvette plate de traction.

II,7 – PREPARATION DES EPROUVETTES DE CRIQUAGE.

L'insensibilité des alliages de titane à la corrosion sous contrainte sur éprouvettes lisses nous a conduit à appliquer dans notre travail les concepts de la mécanique des ruptures [55] : une éprouvette de traction à entaille latérale préfissurée par fatigue a été utilisée.

Un état de déformation plane à fond de fissure est nécessaire pour obtenir une mesure satisfaisante de la valeur K_{IC} qui chiffre l'aptitude d'un matériau à résister à la propagation brutale d'une fissure dans l'air. Pour cela les dimensions de l'éprouvette doivent satisfaire à plusieurs conditions déterminées par l'A.S.T.M. [56].

Si W représente la largeur de l'éprouvette, B son épaisseur, L sa longueur, a la longueur totale de l'entaille mécanique et de la fissure de fatigue et $E_{0,2}$ la limite élastique du matériau, on doit avoir :

$$0,2 < \frac{a}{W} < 0,6$$

$$\frac{W}{8} < B < \frac{W}{3}$$

$$L > 4W$$

$$a \text{ et } B > 2,5 \left(\frac{K_{IC}}{E_{0,2}}\right)^2 .$$

Cette dernière condition exprime que la zone de déformation plastique à fond de fissure doit être petite par rapport aux dimensions de l'éprouvette.

Des travaux récents ont montré que pour l'alliage TA6V ce coefficient 2,5 est surestimé et qu'il peut être ramené à 0,8 [57] [58]. De ce fait nous avons utilisé des éprouvettes de 4 mm d'épaisseur. Les mêmes éprouvettes issues de la tôle de TU2 se rompent dans l'air suivant le mode plat, dit "par l'ouverture", ce qui indique un état de déformation plane à fond de fissure. Nous pensons donc que notre mesure de K_{IC} est valable bien que la condition d'épaisseur ne soit pas satisfaite non plus pour le TU2.

La figure 3 donne le schéma de l'éprouvette utilisée. La valeur du paramètre K_{IC} est alors exprimée par la relation suivante :

$$K_{IC} = \frac{P_C}{B\sqrt{W}} \left[1,99 \left(\frac{a}{W}\right)^{1/2} - 0,41 \left(\frac{a}{W}\right)^{3/2} + 18,70 \left(\frac{a}{W}\right)^{5/2} - 38,48 \left(\frac{a}{W}\right)^{7/2} + 53,85 \left(\frac{a}{W}\right)^{9/2}\right]$$

a, B et W ont été précédemment définies. P_C représente la charge à l'instabilité de la fissure. Cette valeur est obtenue à partir de l'enregistrement de la charge appliquée en fonction de l'ouverture de la fissure [59].

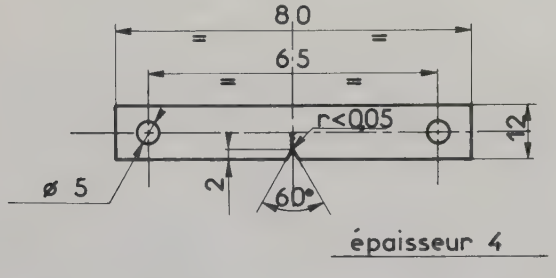


Fig. 3 – Eprouvette de traction à entaille latérale, préfissurée par fatigue.

Les éprouvettes ont été fissurées sur un vibrophore Amsler par sollicitation alternée afin de limiter la déformation plastique à fond de fissure. La charge maximale est ajustée de manière à parcourir le dernier millimètre de la fissure de fatigue en plus de 40 000 cycles. Une loupe binoculaire et un éclairage stroboscopique permettent de suivre la progression de la fissure. Cet essai de fatigue terminé, l'éprouvette est conservée dans un dessicateur.

II,8 – CONDUITE DES ESSAIS DE PROPAGATION DES FISSURES.

Pour chaque état structural la valeur du paramètre K_{IC} dans l'air a d'abord été déterminée. Cette valeur a servi de base dans la recherche du facteur K_{ISCC}, seuil en dessous duquel il n'y a pas de propagation des fissures dans le milieu corrosif.

Les essais sont effectués à température ambiante, sous charge constante, dans une solution à 35 g/l de NaCl dans de l'eau permutée. La figure 4 montre le dispositif utilisé qui présente l'avantage d'éviter tout couplage électrochimique entre les mors de traction et l'éprouvette. Une cellule de corrosion sous contrainte est disposée autour de la partie centrale de l'éprouvette préfissurée. Après mise en charge de l'éprouvette, la solution est versée dans la cellule et on relève le temps de rupture en

fonction du facteur d'intensité de contrainte initial K_{Ii} appliqué à l'éprouvette. On a obtenu ainsi des courbes $K_{Ii} = f(t)$ où t est le temps de rupture ou "durée de vie" de l'éprouvette. La figure 5 représente une de ces courbes. La valeur de K_{IC} indiquée est la moyenne de deux essais. La recherche de K_{ISCC} nécessite un minimum de six éprouvettes. Ces essais se caractérisent par des temps de rupture très courts lorsqu'il doit y avoir rupture. Nous avons admis avec la plupart des auteurs avoir atteint le palier K_{ISCC} si l'éprouvette n'est pas rompue au bout de quelques heures. En fait les ruptures observées ont été presque toujours obtenues en moins de une minute. La valeur du rapport $\frac{K_{ISCC}}{K_{IC}}$ indique, pour un état structural donné, la sensibilité à la propagation des fissures en eau salée.

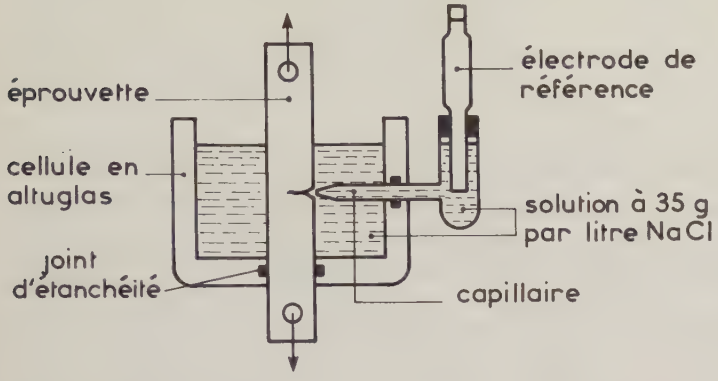


Fig. 4 – Dispositif d'essai de corrosion sous contrainte sur éprouvette préfissurée par fatigue.

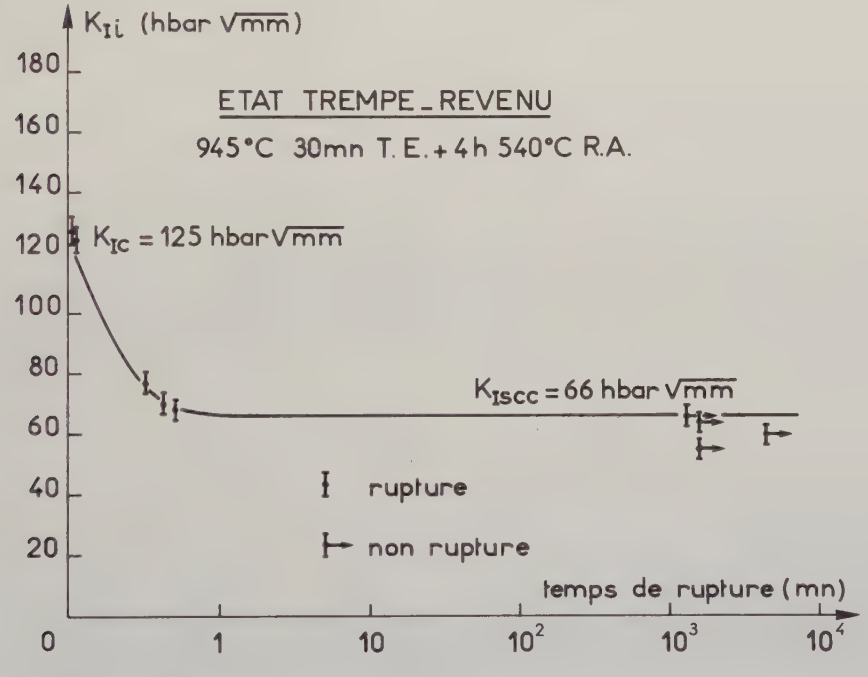


Fig. 5 – Détermination du seuil de propagation des fissures en eau salée.

Il faut noter que la valeur de K_{Ii} choisie au début de l'essai n'est qu'une valeur approximative : elle est calculée à partir de la longueur apparente de la fissure de fatigue mesurée sur les deux faces de l'éprouvette. La vraie valeur de K_{Ii} portée sur la courbe (fig. 5) est calculée après rupture en considérant une longueur moyenne a_m de la fissure telle que :

$$a_m = \frac{a_1 + a_2 + 2a_c}{4} .$$

Ces valeurs représentent les longueurs de la fissure de fatigue mesurées sur les faces de l'éprouvette (a_1, a_2) et au centre de l'éprouvette (a_c).

II,9 – METHODES ELECTROCHIMIQUES :

II,9.1 – Enregistrement des courbes potentiel-temps.

L'électrode de référence au calomel saturée représentée sur la figure 4 sert à mesurer le potentiel de dissolution de l'éprouvette. Un millivoltmètre électronique enregistreur à haute impédance d'entrée trace la variation de ce potentiel en fonction du temps.

Le début de la propagation d'une fissure de corrosion sous contrainte s'accompagne d'une diminution du potentiel de dissolution. Nous étudierons ce phénomène d'une façon plus détaillée dans un prochain chapitre. Cette évolution du potentiel est mise à profit pour arrêter l'essai par une rapide décharge de l'éprouvette avant sa rupture finale. On peut ainsi examiner le chemin de propagation des fissures de corrosion sous contrainte.

II,9.2 – Tracé des courbes potentiocinétiques.

L'échantillon à étudier, poli et attaqué, est mis en place dans une cellule d'électrolyse. La solution d'essai est aérée et non agitée. Les courbes $\log(I) = f(E)$ sont enregistrées à partir du potentiel de dissolution avec une vitesse de balayage de 1 V/h.

CHAPITRE III

INFLUENCE DES FACTEURS METALLURGIQUES SUR LA PROPAGATION DES FISSURES EN EAU SALEE

III,1 – ETUDE DE L'ALLIAGE TU2.

III,1.1 – Introduction.

Le système Ti - Cu, dont la figure 6 illustre le diagramme d'équilibre [60], a fait l'objet de plusieurs travaux [61] [62] [63] [64] car il peut servir de base à la recherche d'un alliage à durcissement structural.

Le cuivre est soluble dans la phase α hexagonale compacte du titane jusqu'à une valeur maximum de 2,1 % en poids à la température eutectoïde (798 °C). Après mise en solution juste en-dessous de la température eutectoïde (790 °C), la structure de l'alliage TU2, dont la teneur en cuivre (2,5 % en poids) dépasse la limite de solubilité, se compose après trempe d'une phase α sursaturée en cuivre et d'un composé intermétallique Ti_2Cu (fig. 7). Ce composé possède un réseau tétragonal dont les paramètres sont : $a = 2{,}95$ Å, $c = 10{,}78$ Å.

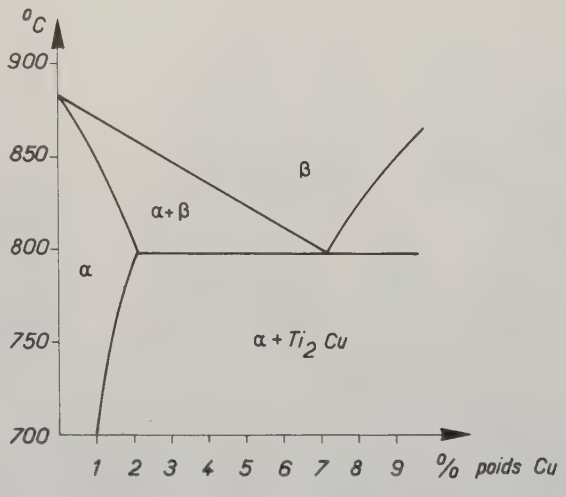


Fig. 6 – Diagramme d'équilibre Ti - Cu.

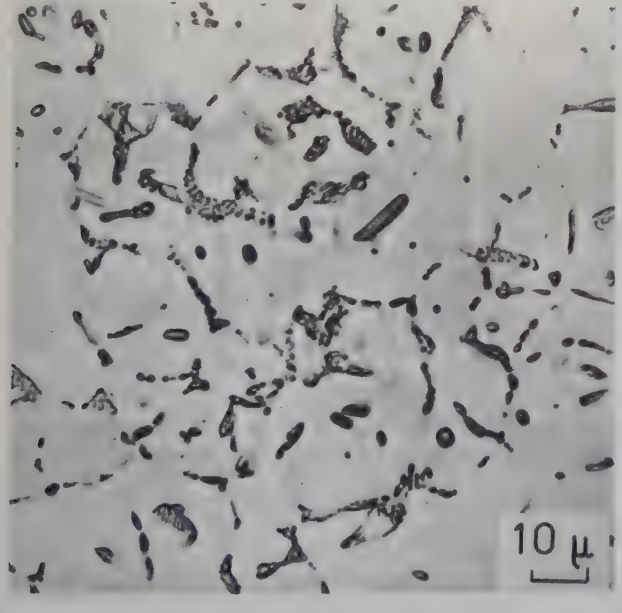
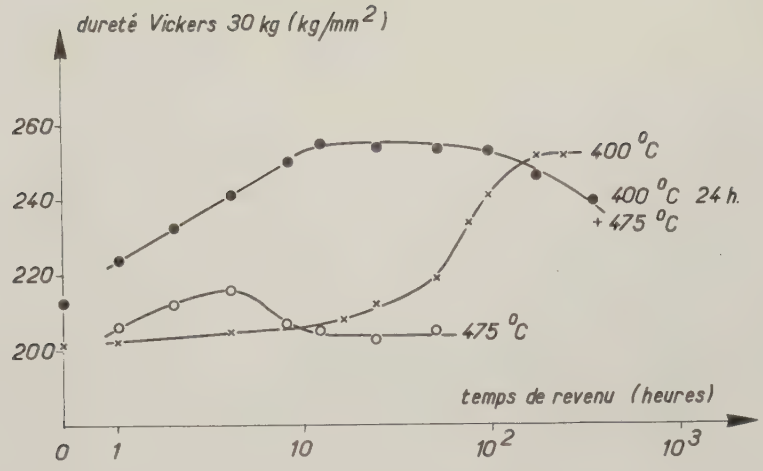


Fig. 7 – TU2 – état mis en solution : 790 °C 30 mn
T.E. micrographie optique.

Comme la solubilité du cuivre diminue lorsque la température baisse – elle est inférieure à 0,6 % en poids à 400 °C – il se développe au cours d'un revenu à une température convenable de fins précipités durcissants de Ti_2Cu visibles uniquement au microscope électronique. Les premières recherches entreprises pour exploiter cette possibilité de durcissement se heurtèrent au fait que des caractéristiques mécaniques intéressantes ne pouvaient être obtenues que par un revenu isotherme à une température assez basse (400 °C) dont la durée atteignait une semaine. Ainsi, pendant de nombreuses années, les propriétés potentielles du TU2 n'ont pas été utilisées. Récemment cependant un traitement de double revenu a été mis au point [65] qui permet d'obtenir les mêmes caractéristiques mécaniques que par un simple revenu à 400 °C mais en un temps plus court : après mise en solution à 790 °C suivie d'une trempe à l'air, le revenu est amorcé à 400 °C pendant 24 heures et terminé à 475 °C.



La variation de la dureté Vickers au cours de ce traitement (fig. 8) montre l'intérêt du double revenu par rapport à un simple revenu.

Comme le stade de la précipitation influence dans de nombreux alliages la tenue à la corrosion sous contrainte, c'est ce paramètre que nous avons plus particulièrement étudié dans le TU2.

Fig. 8 – Influence de différents revenus sur la dureté du TU2 après mise en solution 790 °C 30 mn T.E.

III,1.2 – Influence du stade de précipitation sur la fissuration par corrosion sous contrainte.

Sur les ébauches, prélevées dans le sens travers long de la tôle, ayant subi un traitement de trempe – 790 °C 30 mn trempe eau (T.E.) – et un premier revenu – 400 °C 24 h refroidissement air (R.A.) – les durées du maintien final à 475 °C ont été choisies pour obtenir :

– un état durci au maximum : 475 °C 4 jours R.A., dont la limite élastique à 0,2 % est $E_{0,2}$ = 67 hbar.

– un état sous-revenu (475 °C 8 h R.A.) et un état sur-revenu (475 °C 21 jours R.A.) qui conduisent à peu près à la même limite élastique, respectivement 59 hbar et 60 hbar.

Les figures 9, 10 et 11 représentent des micrographies électroniques réalisées sur l'alliage ayant subi ces trois traitements.

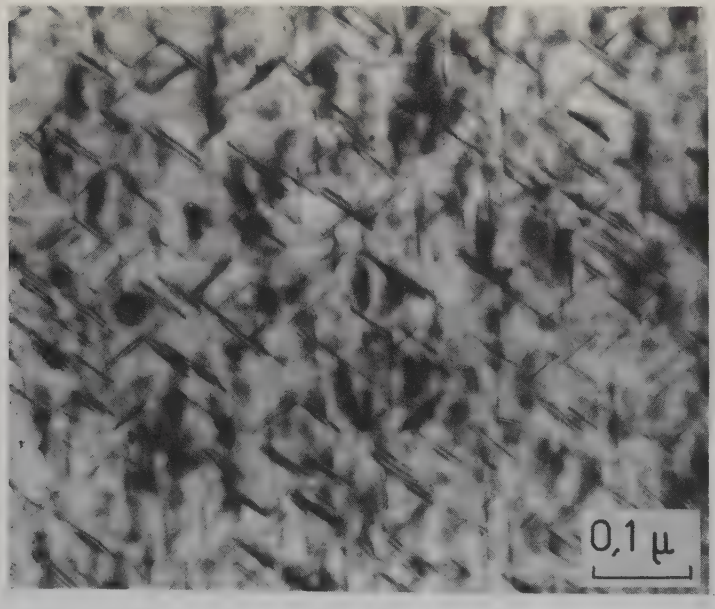


Fig. 9a.

Fig. 9b.

Fig. 9 – TU2 – état sous-revenu : 790 °C 30 mn T.E. + 400 °C 24 h. R.A. + 475 °C 8 h R.A. . a) micrographie électronique sur lame mince. b) cliché de microdiffraction électronique : coupe (0001)α, précipité cohérent par rapport à la matrice.

Le durcissement est lié à la germination et à la croissance de fins précipités suivant les plans pyramidaux de première espèce de la phase α (fig. 10). Dans l'état sous revenu ces plaquettes possèdent une longueur de 400 Å environ (fig. 9a) et sont cohérentes avec la matrice (fig. 9b). L'état durci au maximum correspond à des précipités de 900 Å de longueur (fig. 10) : nous avons remarqué

pour ce traitement une faible perte de cohérence des précipités. Lorsque le maintien à 475 °C est prolongé, la microdiffraction électronique révèle une perte de cohérence plus accentuée dans l'état sur-revenu (fig. 11b). Il en résulte des tensions intérieures moindres et une chute des propriétés mécaniques.

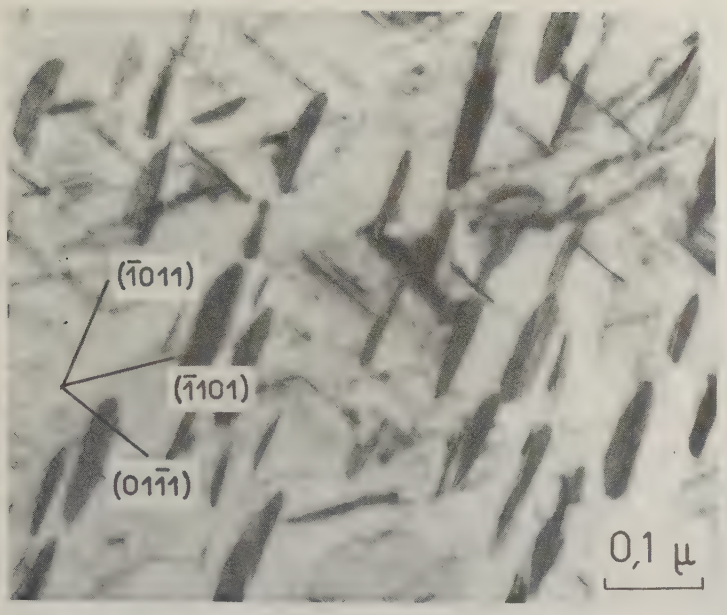


Fig. 10 – TU2 – état durci au maximum : 790 °C 30 mn T.E. + 400 °C 24 h. R.A. + 475 °C 4 jours R.A.. Direction $[0\bar{1}1]\alpha$ perpendiculaire à la lame mince.

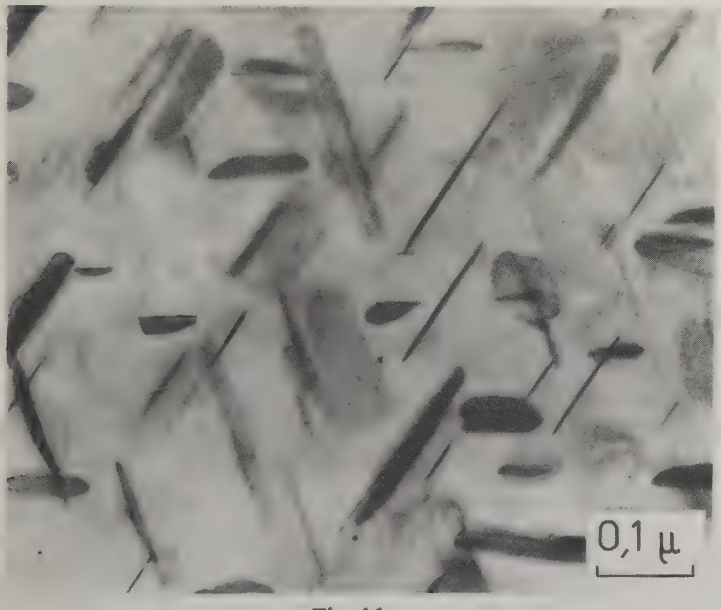


Fig. 11a.

Fig. 11b.

Fig. 11 – TU2 – état sur-revenu : 790 °C 30 mn T.E. + 400 °C 24 h R.A. + 475 °C 21 jours R.A.. a) micrographie électronique sur lame mince. b) cliché de microdiffraction électronique : coupe $(0001)\alpha$, perte de cohérence du précipité par rapport à la matrice.

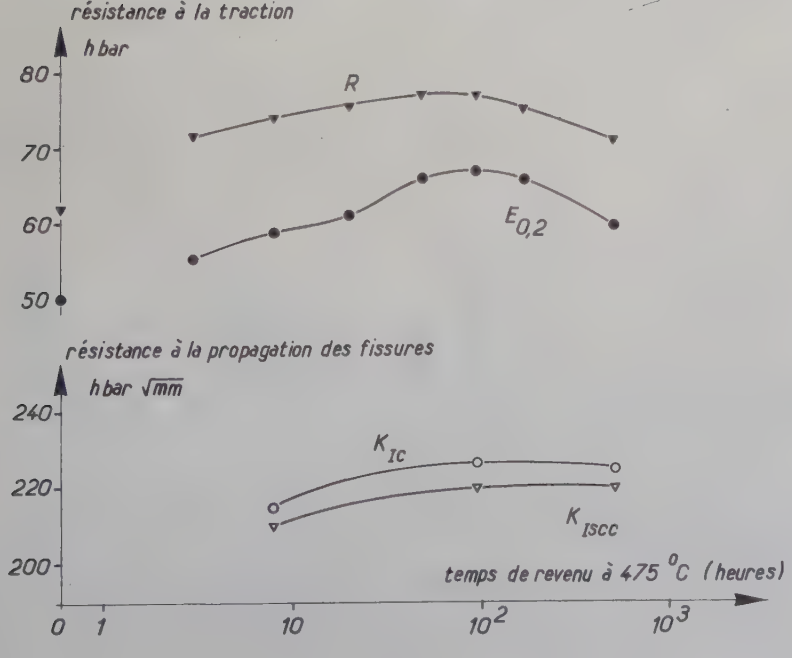


Fig. 12 – Alliage TU2 – état 790 °C 30 mn T.E. + 400 °C 24 h R.A.. Influence du stade de précipitation sur les propriétés mécaniques et la résistance à la propagation des fissures. ($E_{0,2}$: limite élastique 0,2 %, R : charge de rupture).

La figure 12 rassemble les résultats des essais mécaniques et de propagation des fissures dans l'air et l'eau salée. Les valeurs de K_{IC} et de K_{ISCC} varient très peu en fonction du stade de précipitation. Pour les trois états étudiés les rapports $\frac{K_{ISCC}}{K_{IC}}$ sont voisins de 1 ce qui indique une totale insensibilité de l'alliage TU2 au milieu corrosif.

Etant donné l'excellente résistance du TU2 à la fissuration en eau salée dans son état normal d'utilisation ou dans des états voisins, nous n'avons pas étudié d'autres traitements.

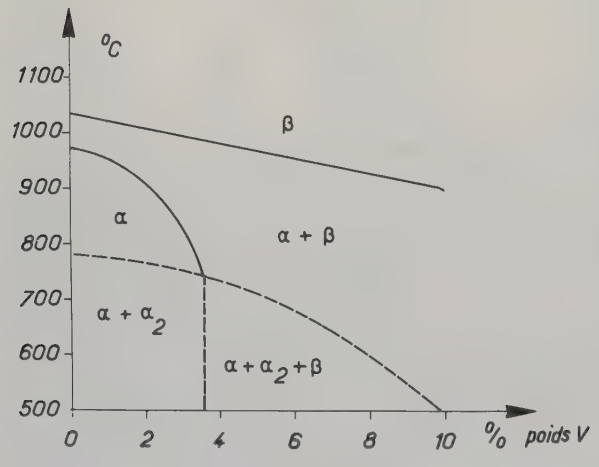
III,2 – ETUDE DE L'ALLIAGE TA6V.

III,2.1 – Introduction.

L'alliage ternaire TA6V est parmi les alliages de titane le mieux connu et le plus utilisé industriellement. Il a fait l'objet de nombreuses études métallurgiques tant fondamentales que pratiques [66] [67] [68] [69] [70] [71].

Le TA6V est un alliage biphasé du type α-β. Les deux phases sont des solutions solides de substitution ; L'aluminium présent dans la phase α (h.c.) donne au TA6V des caractéristiques mécaniques élevées. L'addition de vanadium stabilise la phase β (c.c) à température ambiante et renforce la plasticité.

La figure 13 représente une coupe verticale dans le diagramme ternaire Ti-Al-V à 6 % d'aluminium [72]. Nous y remarquons l'existence d'une troisième phase α_2 ou Ti_3Al qui est une solution solide α ordonnée. La présence de cette phase dans le TA6V est souvent contestée.



L'étude de l'influence des facteurs métallurgiques sur le phénomène de fissuration par corrosion sous contrainte de l'alliage TA6V est intéressante car il est possible d'obtenir pour cet alliage des microstructures différentes en faisant varier, grâce aux traitements thermiques, le pourcentage volumique relatif et la répartition des deux phases α et β : l'étude de l'influence de ces paramètres sur la propagation des fissures permet de mieux comprendre le mécanisme de la fissuration.

Fig. 13 – Coupe verticale dans le diagramme ternaire Ti-Al-V à 6 % d'aluminium.

III,2.2 – Influence de la texture.

Dans l'état de livraison de l'alliage la répartition volumique des phases est de 90 % de phase α pour 10 % de phase β. La texture de cette tôle, déterminée par rayons X sur une chambre de cristal tournant, est telle que le plan de base du réseau hexagonal de la phase α se trouve orienté d'une façon préférentielle perpendiculairement à la surface de la tôle et parallèlement à la direction du laminage.

Cette texture a été vérifiée par microdiffraction électronique effectuée sur lames minces. Cette méthode a montré que 80 % environ des grains α possèdent cette orientation.

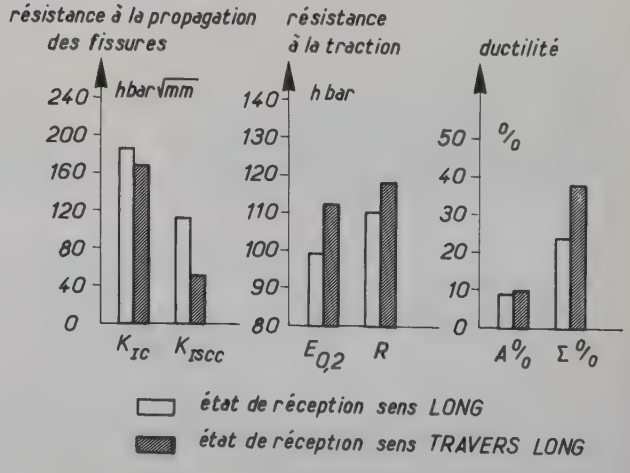


Fig. 14 – Alliage TA6V : influence de la texture sur état de réception.

Deux séries d'éprouvettes ont été prélevées dans la tôle de TA6V à son état de livraison, l'une dans le sens long, l'autre dans le sens travers-long. Les résultats des essais mécaniques et de propagation des fissures réunis sur la figure 14 montrent que les éprouvettes prises dans le sens travers-long sont plus sensibles à la fissuration dans le milieu corrosif que les éprouvettes prises dans le sens long. Dans les deux sens de prélèvement les valeurs de K_{IC} sont par contre assez peu différentes.

Les figures 15 et 16 représentent pour les deux sens de prélèvement des micrographies optiques de fissures de corrosion sous contrainte arrêtées en cours de propagation.

La mesure de l'angle entre ces fissures et le plan de base donne, dans le sens long comme dans le sens travers-long, une moyenne de 14°.

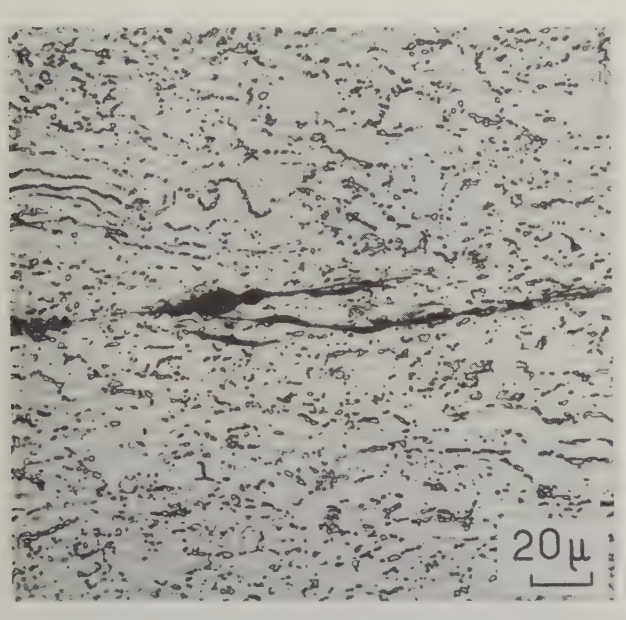


Fig. 15 – TA6V – micrographie optique de fissures de corrosion sous contrainte. Etat de livraison.
↔ direction du laminage,
↕ direction de l'effort.

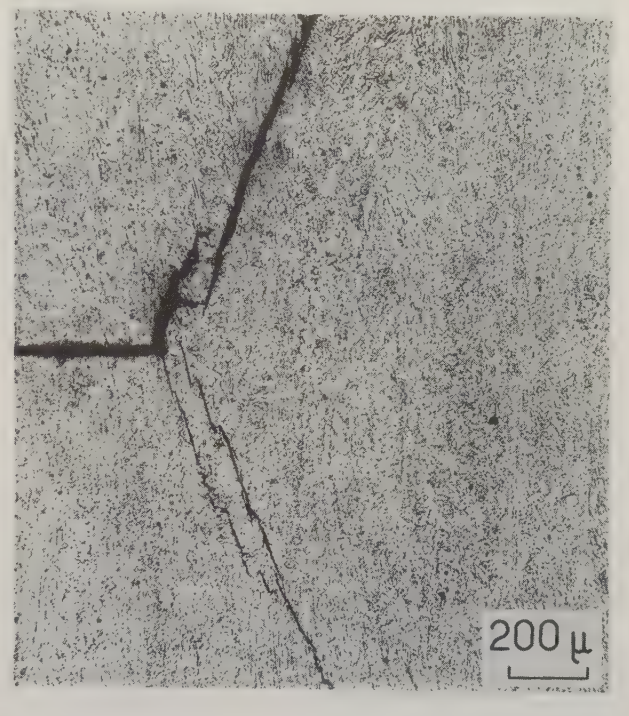


Fig. 16 – TA6V – micrographie optique de fissures de corrosion sous contrainte. Etat de livraison.
↕ direction du laminage et de l'effort.

Ces résultats confirment donc l'existence d'un plan de propagation privilégié des fissures de corrosion sous contrainte. Dans d'autres conditions expérimentales, **Meyn** et **Sandoz** ont trouvé un angle de 15° entre le plan de base et le plan de propagation des fissures dans l'alliage Ti 8 Al 1 Mo 1 V (TA8DV) [36]. Cela explique les différences trouvées sur les valeurs de K_{ISCC} : les éprouvettes prélevées dans le sens travers-long offrent peu de résistance à la fissuration en eau salée car la texture y facilite la propagation des criques. C'est la raison pour laquelle dans le reste de l'étude, pour tous les états traités dont nous allons décrire les propriétés, nous avons choisi de prélever les éprouvettes dans le sens travers-long de la tôle.

III,2.3 – Influence de la teneur en hydrogène de l'alliage.

L'emploi du TA6V à l'état recuit est fréquent dans l'industrie. Un même recuit de 1 h à 850 °C a été effectué soit à l'air, soit sous vide secondaire : 10^{-5} mm Hg. La micrographie de cet état structural (fig. 17), réalisée au microscope à balayage, montre les deux phases α et β : la première apparaît en foncé, la seconde en clair. On distingue dans la phase β des aiguilles de phase α qui résultent de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ au refroidissement. On sait que la phase α se développe sur les plans $\{110\}$ de la phase β [73] suivant la relation de **Bürgers** [74] : $(0001)_\alpha // \{110\}_\beta$, $[11\bar{2}0]_\alpha // [\bar{1}11]_\beta$.

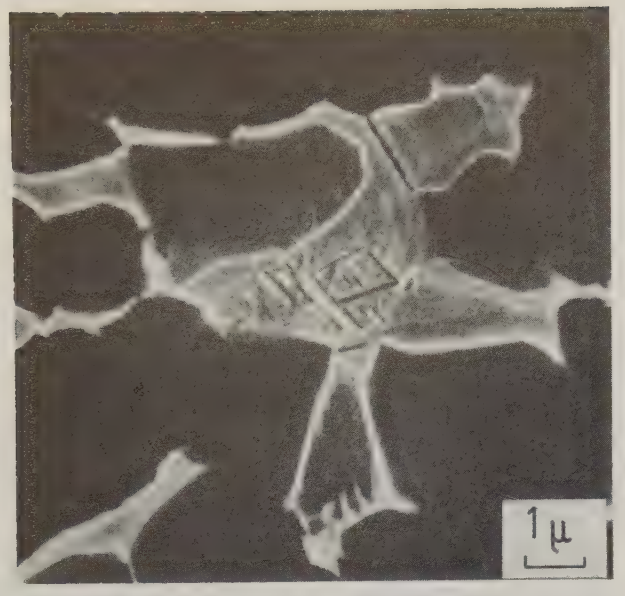


Fig. 17 – TA6V – structure à l'état recuit : 850 °C 1 h R.A.. Examen au microscope à balayage.

L'effet du recuit sous vide est d'abaisser la teneur en hydrogène de l'alliage : elle n'est plus que de 11 ppm alors que dans le recuit à l'air elle est de 45 ppm. La figure 18 indique que le remplacement du recuit à l'air par un recuit sous vide n'a aucune influence sur la valeur de K_{ISCC}, contrairement aux observations d'autres auteurs [75] ; cependant un tel recuit augmente fortement le paramètre K_{IC} .

On peut déduire de ces résultats que la teneur en hydrogène de l'alliage joue un rôle important dans la propagation brutale d'une fissure dans l'air mais n'intervient pas dans le mécanisme de fissuration en eau salée.

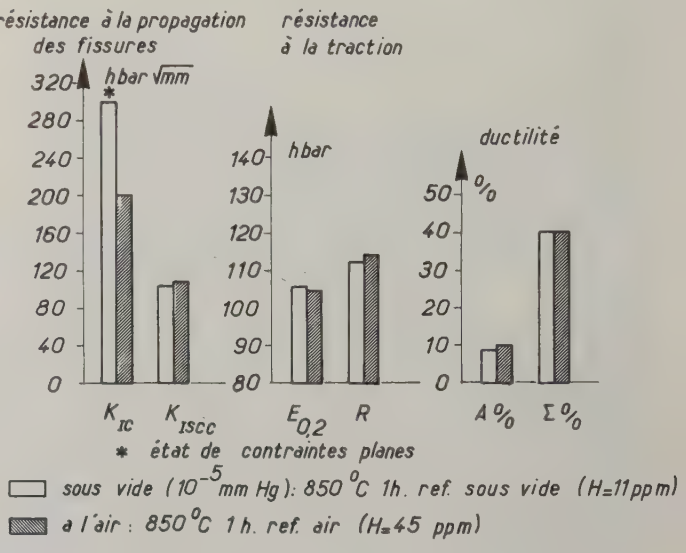


Fig. 18 – Alliage TA6V, état recuit : influence de la teneur en hydrogène du matériau.

III,2.4 – Influence de la température de trempe sur état trempé et revenu.

Il est possible d'augmenter les caractéristiques mécaniques du TA6V par un traitement de trempe suivi d'un revenu. Dans une première série d'essais nous avons fait varier la température de trempe. Les deux traitements suivants ont été comparés : 945 °C 30 mn trempe eau (T.E.) + 540 °C 4 h refroidissement air (R.A.) et 850 °C 30 mn T.E. + 540 °C 4 h R.A. Le premier donne une limite élastique à 0,2 % de 125 hbar, tandis que le second donne des caractéristiques un peu inférieures ($E_{0,2} = 114$ hbar).

L'élévation de la température s'accompagne d'une augmentation du pourcentage volumique de la phase β. Ainsi la quantité de phase β est de 35 % à 850 °C et 80 % à 945 °C. La température de transformation $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ se situe autour de 980 °C. L'analyse à la microsonde montre de plus que la teneur en vanadium de la phase β décroît lorsque la température s'élève [69]. Cette phase β appauvrie en vanadium est déstabilisée par une trempe à l'eau pour des températures de recuit supérieures à 780 °C. Il se produit alors une transformation martensitique $\beta \rightarrow \alpha'$ où α' possède la composition de la phase β et le réseau de la phase α [34]. Contrairement aux aciers, la martensite des alliages de titane est douce. La nature différente des solutions solides – insertion pour les aciers, substitution pour le TA6V – en est la cause. L'augmentation des propriétés mécaniques dans les alliages de titane est en fait obtenue par le revenu postérieur qui décompose la martensite α' .

Les figures 19 et 20 représentent des micrographies de l'alliage après les deux traitements de trempe et revenu. On y voit des plages sombres de phase α et des plages plus claires de phase α' finement décomposée par le revenu à 540 °C. Des examens aux rayons X par transmission et de microdiffraction électronique sur lames minces ont montré que la réaction de décomposition de la phase α' est : $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$. Par ces deux mêmes méthodes nous n'avons pas décelé la présence de phase transitoire telle qu'une phase α ordonnée du type α_2 (Ti_3Al) (fig. 21 et 22). Cette différence avec le diagramme d'équilibre peut s'expliquer si on se reporte aux travaux de **Crossley** [77]. Par compa-

raison avec des alliages binaires Ti-Al, cet auteur a en effet montré que la présence de vanadium ou de molybdène dans la phase α retarde la formation de la phase ordonnée α_2.

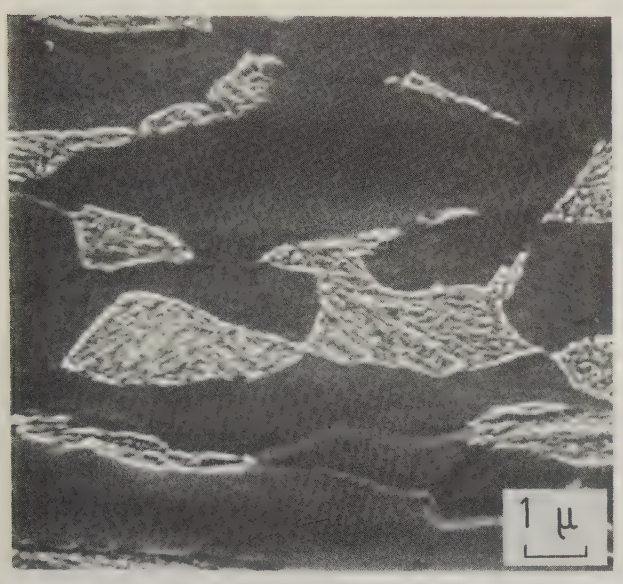


Fig. 19 – TA6V – structure à l'état trempé et revenu : 850 °C 30 mn T.E. + 540 °C 4 h R.A.. Examen au microscope à balayage.

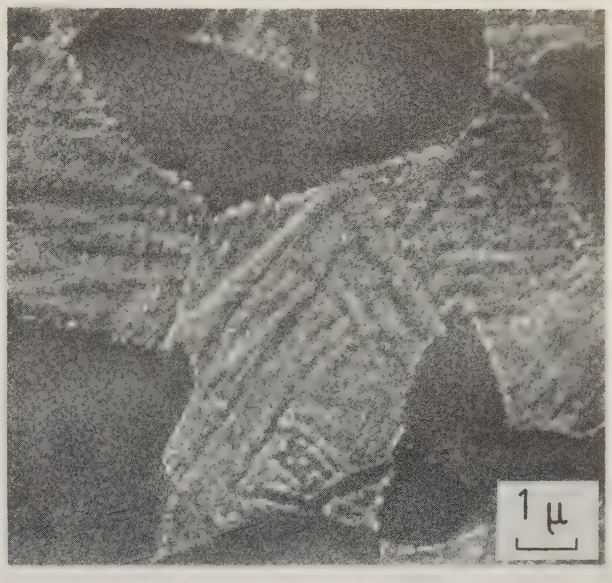


Fig. 20 – TA6V – structure à l'état trempé et revenu : 945 °C 30 mn T.E. + 540 °C 4 h R.A.. Examen au microscope à balayage.

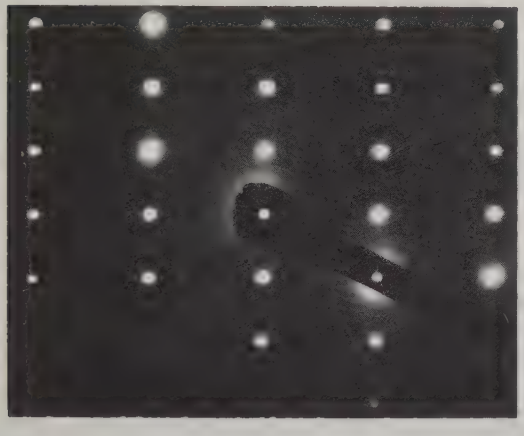


Fig. 21 a.

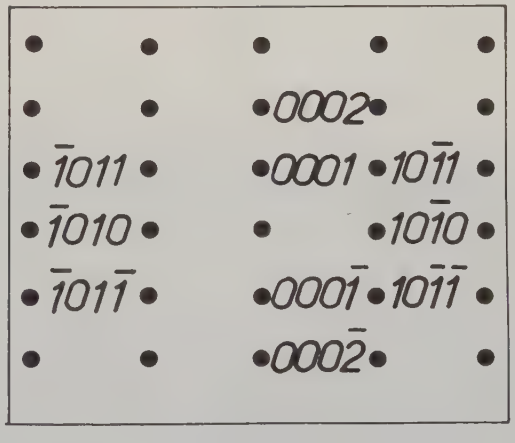


Fig. 21b.

Fig. 21 – TA6V – état trempé et revenu. a) microdiffraction électronique de la phase α. b) indexation des taches du cliché a) : solution solide α désordonnée. Direction $[010]_\alpha$ perpendiculaire à la lame mince.

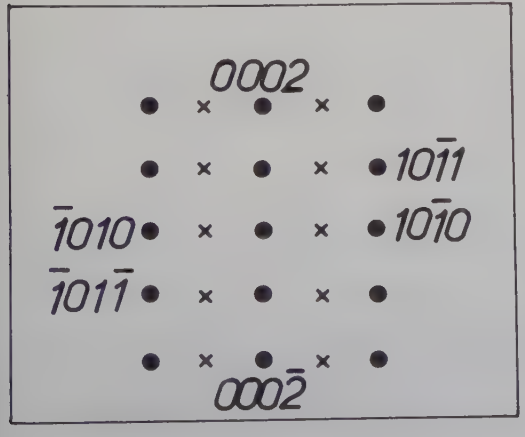
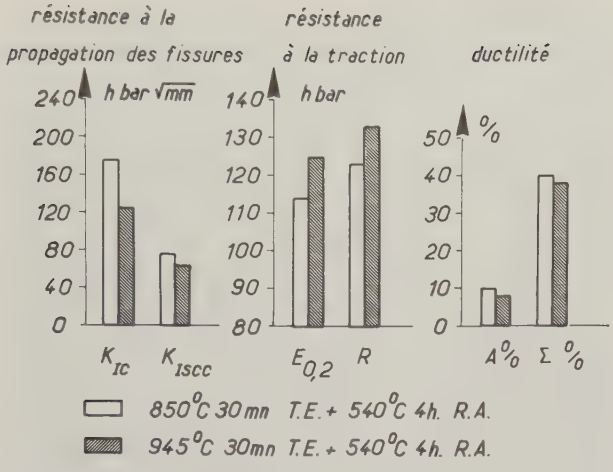


Fig. 22 – Alliage Ti – 10 % Al – état trempé et revenu. Solution solide α ordonnée : spots de surstructure (x). Direction $[010]_\alpha$ perpendiculaire à la lame mince [76].



La figure 23 indique que l'élévation de la température de trempe s'accompagne d'un accroissement de la limite élastique et d'une baisse simultanée des valeurs K_{IC} et K_{ISCC}. Ces différences peuvent être attribuées à une quantité de phase α' transformée plus importante dans le traitement 945 °C 30 mn T.E. + 540 °C 4 h R.A. Il faut noter que dans les deux états trempés et revenus la résistance à la propagation des fissures dans l'air et dans l'eau salée est inférieure à celle de l'état recuit.

Fig. 23 – Alliage TA6V : influence de la température de trempe sur état trempé et revenu.

III,2.5 –Influence de la température de revenu sur état trempé et revenu.

La faible résistance à la propagation des fissures dans les deux états précédents nous a conduit à essayer d'autres traitements thermiques qui tout en conservant des caractéristiques mécaniques acceptables amélioreraient les valeurs de K_{IC} et de K_{ISCC}. A cet effet, le traitement de sur-revenu suivant a été étudié : 945 °C 30 mn T.E. + 660 °C 4 h R.A.. La figure 24 représente une micrographie de cet état structural réalisée au microscope à balayage. Une comparaison avec l'état trempé et revenu à 125 hbar de limite élastique conventionnelle montre une décomposition à un stade plus avancé de la phase α' dans l'état sur-revenu où les deux phases α et β se distinguent nettement. Un tel état sur-revenu fait perdre 10 % sur les caractéristiques mécaniques par rapport au traitement 945 °C 30 mn T.E. + 540 °C 4 h R.A. mais permet de gagner 30 % sur la valeur de K_{IC} et 50 % sur celle de K_{ISCC} (fig. 25). Cependant la valeur du rapport $\frac{K_{ISCC}}{K_{IC}} = 0{,}60$ indique que dans cet état structural l'alliage reste sensible au criquage en eau salée.

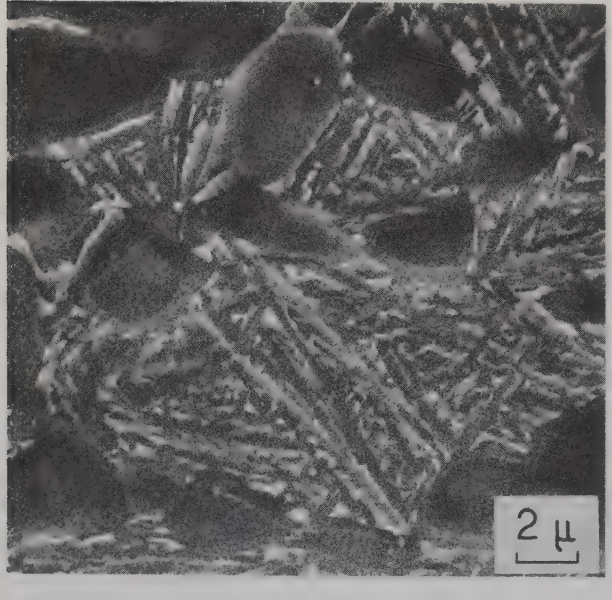


Fig. 24 – TA6V – structure à l'état trempé et sur-revenu : 945 °C 30 mn T.E. + 660 °C 4 h R.A.. Examen au microscope à balayage.

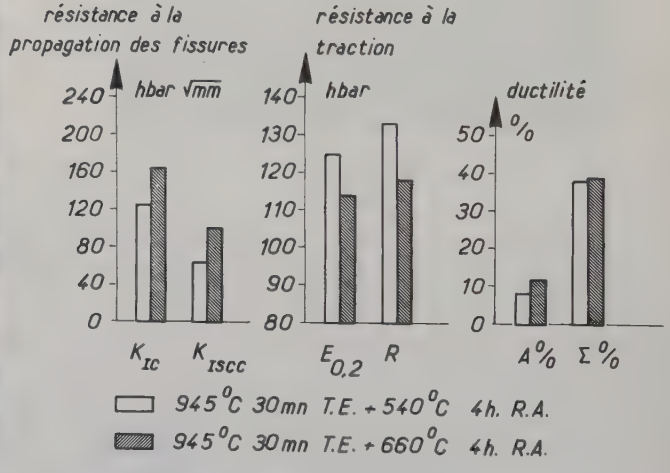


Fig. 25 – Alliage TA6V : influence de la température de revenu sur état trempé et revenu.

III,2.6 – Comparaison d'une structure équiaxe et d'une structure aciculaire.

Les états structuraux dont nous venons de décrire les propriétés résultaient de traitements thermiques effectués dans le domaine $\alpha + \beta$. On obtenait dans tous les cas une structure équiaxe composée soit de la phase α et de la phase β, soit de la phase α et de la phase α' transformée. Un refroidissement à l'air effectué après chauffage dans le domaine β donne une structure différente.

Lors de ce refroidissement il se produit la transformation $\beta \rightarrow \beta + \alpha$ qui se déroule suivant un processus de germination et croissance. La phase α se développe suivant plusieurs séries de plans $\{110\}$ de la phase β et on obtient à température ambiante des lamelles de phase α enchevétrées, séparées par de fins cordons de phase β. Ce type de structure est dit aciculaire. Pour comparer les propriétés des structures aciculaire et équiaxe, nous avons effectué un traitement de trempe et sur-revenu – 945 °C 30 mn T.E. + 660 °C 4 h R.A. – sur une structure aciculaire obtenue par un passage dans le domaine β : 1 025 °C 30 mn R.A. Il faut limiter à un temps assez court ce dernier traitement afin d'éviter un grossissement exagéré du grain β. La figure 26 représente une micrographie de cette structure aciculaire. On y voit la phase α qui s'est développée le long des anciens joints de grains primaires β et dans ces grains primaires β la phase α', décomposée en $\alpha + \beta$ au cours du sur-revenu, qui enserre les lamelles de phase α.

Fig. 26 – TA6V – structure aciculaire : 1 025 °C 30 mn R.A. + 945 °C 30 mn T.E. + 660 °C 4 h R.A.. Examen au microscope à balayage.

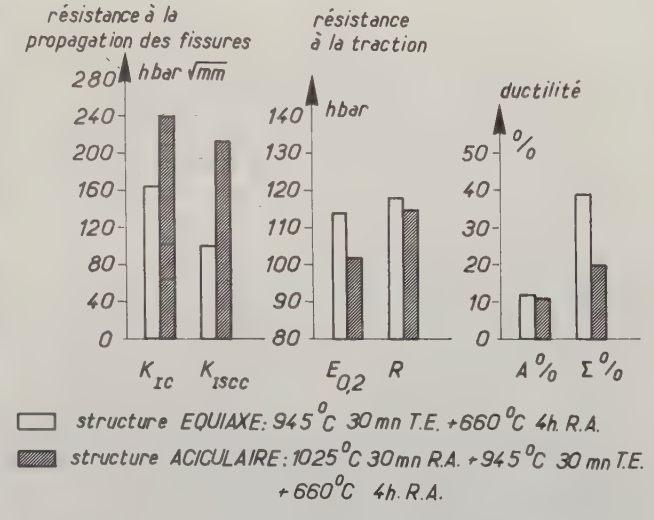


Fig. 27 – Alliage TA6V : comparaison d'une structure équiaxe et d'une structure aciculaire.

Les résultats des essais mécaniques et de fissuration sont réunis sur la figure 27. On note par rapport à la structure équiaxe une forte élévation de la résistance à la propagation des fissures à la fois dans l'air et dans l'eau salée : K_{IC} passe de 162 hbar $\sqrt{\text{mm}}$ à 240 hbar $\sqrt{\text{mm}}$, K_{ISCC} de 98 hbar $\sqrt{\text{mm}}$ à 211 hbar $\sqrt{\text{mm}}$.

De tous les états étudiés cette structure aciculaire est la seule a être à peu près insensible à la fissuration en milieu corrosif : $\frac{K_{ISCC}}{K_{IC}} = 0{,}88$. En contrepartie la ductibilité baisse : l'allongement à la rupture (A %) ne varie pas mais la striction (Σ %) est diminuée de moitié par rapport à une structure équiaxe.

Des études récentes sur le forgeage d'alliages de titane dans le domaine β ont montré l'influence bénéfique de ce traitement thermomécanique sur la valeur des paramètres K_{ISCC} et K_{IC} [39] [78]. Les résultats ci-dessus montrent que par simple chauffage dans le domaine β une amélioration équivalente peut être obtenue.

III,2.7 – Etude micrographique et microfractographique de la propagation des fissures de corrosion sous contrainte.

Afin d'obtenir une première explication des différences de sensibilité à la fissuration des microstructures étudiées, nous avons été amené à préciser par observation micrographique le rôle relatif des phases α et β dans le mode de propagation des fissures de corrosion sous contrainte.

La figure 28 représente une macrofractographie d'une éprouvette de traction a entaille latérale rompue en eau salée. On remarque trois zones distinctes. La zone *A* adjacente à l'entaille mécanique correspond à la partie du métal préfissurée par fatigue. La lettre *B* repère la zone de propagation lente de la fissure de corrosion sous contrainte, la lettre *C* indique la région de la rupture finale de l'éprouvette.

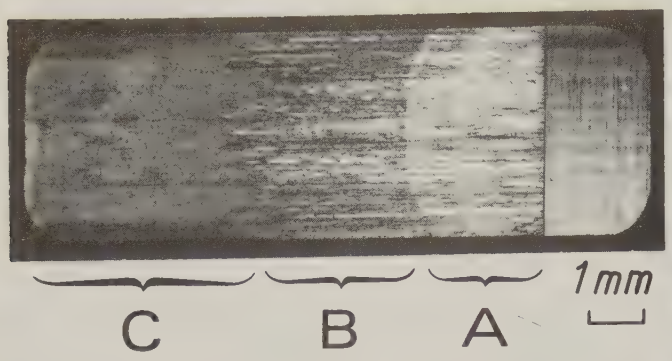


Fig. 28 – Macrofractographie d'une éprouvette en alliage TA6V rompue dans l'eau salée, montrant en A la zone préfissurée par fatigue, en B la zone de propagation lente de la fissure de corrosion sous contrainte, en C la zone de rupture brutale.

Fig. 29 – TA6V – microfractographie réalisée au microscope à balayage. Etat de livraison. Zone de propagation lente de la fissure de corrosion sous contrainte. ↑ direction de propagation.

Un examen à fort grossissement, au microscope à balayage, révèle que les zones *B* et *C* possèdent des faciès de rupture très distincts : la zone de propagation lente de la fissure de corrosion sous contrainte se compose de bandes alternées de clivage et de rupture ductile parallèles à la direction de propagation de la fissure (fig. 29). Comme les essais sont effectués à charge constante, le développement de la fissure accroît le facteur d'intensité de contrainte et lorsque la valeur K_{IC} est atteinte, l'éprouvette se rompt brutalement. Dans cette zone de propagation brutale (fig. 30) on remarque uniquement un faciès de rupture ductile analogue à celui observé sur une éprouvette rompue à l'air. Ces faciès sont semblables à ceux observés par d'autres auteurs sur des éprouvettes en Ti 5 Al 2,5 Sn (TA5E) rompues dans l'eau salée [45].

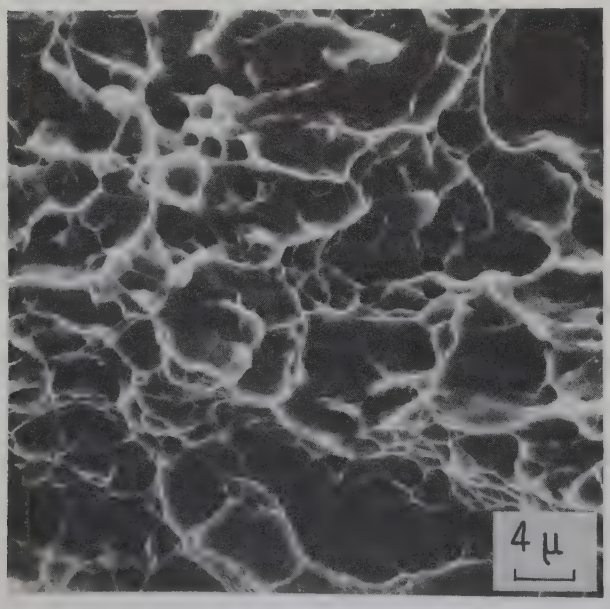


Fig. 30 – TA6V – microfractographie réalisée au microscope à balayage. Etat de livraison. Zone de propagation brutale.

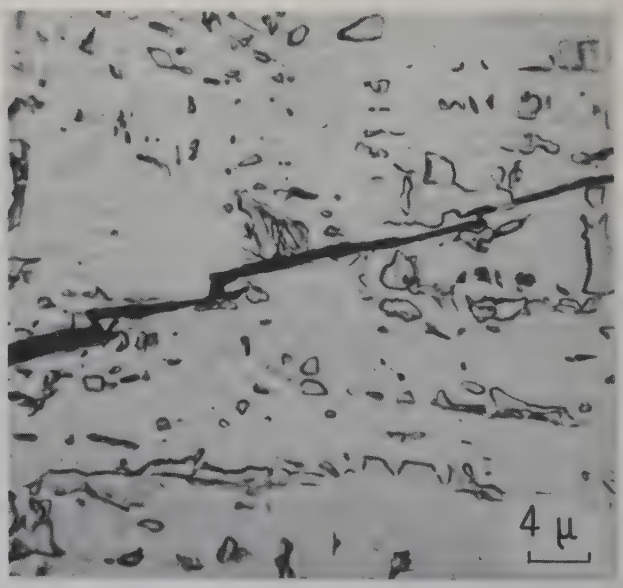


Fig. 31 – TA6V – micrographie optique de fissures de corrosion sous contrainte. Etat de livraison. ↔ direction du laminage et de l'effort.

La figure 31 est une micrographie optique effectuée sur le même état, et à un grossissement identique, d'une fissure arrêtée dans la zone de propagation lente. Sur cette figure on remarque que la fissure de corrosion sous contrainte suit un chemin transgranulaire dans la phase α qui paraît correspondre au faciès de clivage observé sur la figure 29.

Ces observations étaient effectuées sur l'alliage TA6V dans l'état de livraison. Nous ne pensons pas que les bandes de rupture ductile qui séparent les bandes de clivage (fig. 29) puissent être ici reliées à une particularité de la microstructure. En effet, dans l'état considéré, la phase β cubique centrée n'occupe que 10 % en volume environ et les bandes de rupture ductile s'étendent sur un pourcentage nettement plus élevé de la surface de rupture. Nous attribuons ces bandes de rupture ductile à des zones où le métal se serait rompu mécaniquement sous l'effet des concentrations de contrainte provoquées par la propagation lente de fissures de corrosion sous contrainte.

La figure 32 représente une microfractographie réalisée sur l'état trempé et sur-revenu dans la zone de propagation lente de la fissure. On y distingue également un faciès de rupture par clivage et un faciès de rupture ductile. Les plages de clivage y sont moins étendues que dans l'état de réception. L'examen en surface d'une fissure de corrosion sous contrainte sur une éprouvette dans le même état structural révèle que la phase α' transformée, composée des phases α et β, dévie la fissure (fig. 33). Nous pensons que cet effet est dû à la phase β, cubique centrée, plus ductile que la phase α, qui gêne la propagation de la fissure. La comparaison de la microfractographie (fig. 32) et de la micrographie optique (fig. 33) suggère que les plages de clivage correspondent à la phase α et celles de rupture ductile à la phase α' transformée.

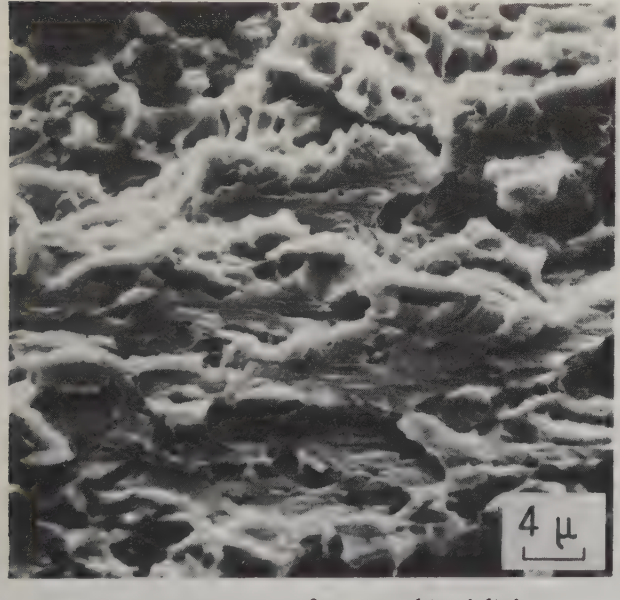


Fig. 32 – TA6V – microfractographie réalisée au microscope à balayage. Etat sur-revenu : 945 °C 30 mn T.E. + 660 °C 4 h R.A.. Zone de propagation lente de la fissure de corrosion sous contrainte.

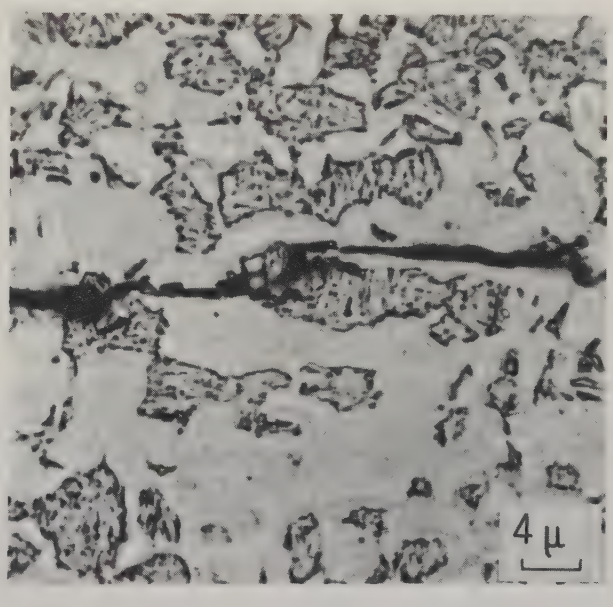
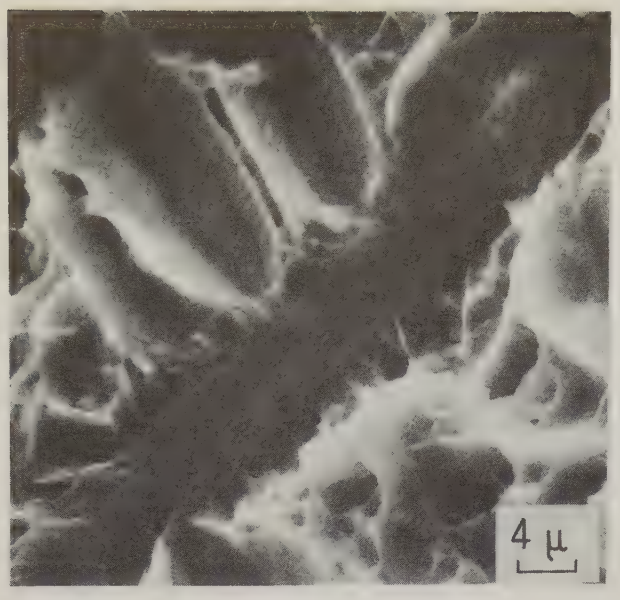


Fig. 33 – TA6V – micrographie optique de fissures de corrosion sous contrainte. Etat sur-revenu : 945 °C 30 mn T.E. + 660 °C 4 h R.A.

Il est possible de confirmer cette relation entre les phases et les faciès de rupture dans la zone de corrosion sous contrainte en examinant la structure aciculaire. La figure 34 est une microfractographie où on observe une zone de clivage que nous attribuons à la phase α développée par germination et croissance le long du joint de grain primaire β lors du refroidissement à l'air depuis le domaine β (fig. 26). Hormis cette bande de clivage la microfractographie (fig. 34) fait apparaître des zones de rupture ductile attribuées à la phase α' transformée et aux lamelles de phase α qu'elle enserre.

L'étude simultanée de microfractographies d'éprouvettes rompues en eau salée et de micrographies optiques de structure ou de fissures de corrosion sous contrainte permet de penser que la sensibilité de l'alliage TA6V au criquage en eau salée est liée à la propagation transgranulaire des fissures par clivage de la phase α. La phase β ductile, provenant de la décomposition de la phase α', gêne la propagation des fissures et améliore la tenue à la corrosion sous contrainte dans l'état



trempé et sur-revenu. Dans le cas de la structure aciculaire une fine dispersion de la phase β dans la phase α se révèle particulièrement efficace.

Fig. 34 – TA6V – microfractographie réalisée au microscope à balayage. Structure aciculaire: 1025 °C 30 mn R.A. + 945 °C 30 mn T.E. + 660 °C 4 h R.A.. Zone de propagation lente de la fissure de corrosion sous contrainte.

III,3 – UTILISATION DES RESULTATS.

Lorsqu'une fissure est créée dans une pièce, il est important de savoir si elle est susceptible de se propager brutalement sous l'action des contraintes appliquées. La mécanique des ruptures permet de résoudre ce problème.

Le facteur d'intensité de contrainte à fond de fissure est obtenu à partir d'un calcul fondé sur l'analyse des contraintes et des déformations au voisinage de la fissure. Nous avons pris comme exemple celui d'un corps infini soumis à des contraintes planes où une fissure rectiligne traversante de longueur $2a$ se développe perpendiculairement à la contrainte appliquée σ (fig. 35). On trouve dans ce cas [79] :

$$K^2 = \sigma^2 \pi a \, .$$

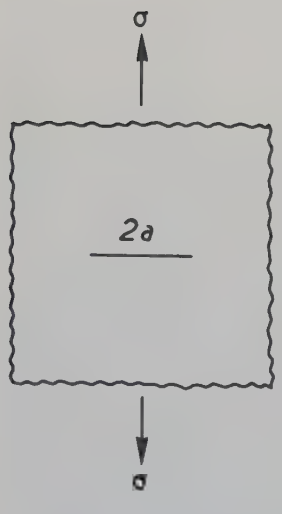


Fig. 35 – Fissure traversante dans un corps infini soumis à des contraintes planes perpendiculaires à la fissure.

Ce résultat a été obtenu en supposant que le corps est parfaitement élastique. Or on sait que les métaux ne satisfont pas à cette condition. Il faut donc effectuer une correction due à la zone écrouie à l'extrémité de la fissure. Cette zone déformée plastiquement introduit un terme correctif r_y tel que :

$$a = a_m + r_y$$

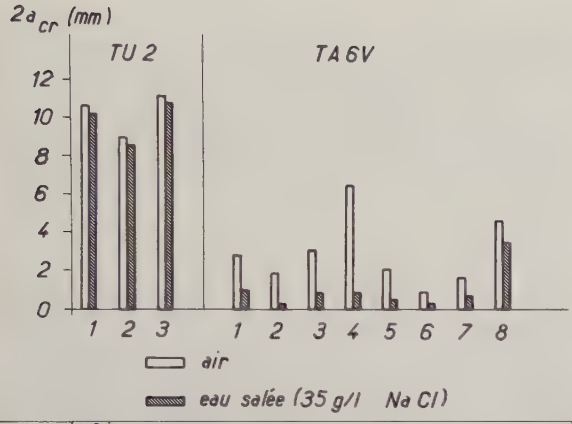
a est la demi-longueur de la fissure équivalente qui intervient dans les calculs de K (état de contraintes planes) ou de K_I (état de déformations planes). a_m est la demi-longueur mesurée de la fissure. Dans le cas de contraintes planes la valeur r_y est donnée par la relation suivante [80]:

$$r_y = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{K}{E_{0,2}}\right)^2$$

$E_{0,2}$ représente la limite élastique conventionnelle du matériau. Pour l'exemple que nous avons choisi, la longueur critique d'une fissure pouvant provoquer une rupture brutale devient alors tous calculs faits [80] :

$$2a_{cr} = \frac{2}{\pi} \left(\frac{K_c}{\sigma}\right)^2 - \frac{1}{\pi} \left(\frac{K_c}{E_{0,2}}\right)^2 .$$

Si le milieu où la pièce est sollicitée n'est pas l'air, on remplace K_c par le K_{SCC} du milieu corrosif où le comportement de la pièce est étudié. Cette relation montre que pour $\sigma/E_{0,2}$ donné, la longueur critique de la fissure croît proportionnellement au carré du rapport $K_c/E_{0,2}$.



alliage	n° état	traitement thermique	sens de l'effort
TU2	1	790°C 30mn T.E.+400°C 24h R.A. +475°C 8h R.A.	T
	2	790°C 30mn T.E.+400°C 24h R.A.+475°C 4j. R.A.	"
	3	790°C 30mn T.E.+400°C 24h R.A.+475°C 21j.R.A.	"
TA6V	1	état de réception	L
	2	" " "	T
	3	recuit 850°C 1h (air) R.A.	"
	4	recuit 850°C 1h (10^{-5} mm Hg) R.V.	"
	5	850°C 30mn T.E. +540°C 4h R.A.	"
	6	945°C 30mn T.E. + 540°C 4h. R.A.	"
	7	945°C 30mn T.E. + 660°C 4h. R.A.	"
	8	1025°C 30mn R.A.+945°C. 30mn T.E.+660°C 4h R.A.	"

Fig. 36 – Longueur critique d'une fissure traversante dans une tôle de grandes dimensions soumise à un état de contraintes planes perpendiculaires à la fissure.

Supposons que deux tôles de grandes dimensions, l'une en TA6V, l'autre en TU2, soient soumises à une contrainte σ égale aux 3/4 de leur limite élastique conventionnelle, la figure 36 donne en mm la longueur critique d'une fissure rectiligne traversante perpendiculaire à la contrainte appliquée dans l'air ou dans une solution à 35 grammes par litre de NaCl.

Comme l'alliage TU2 est totalement insensible à la propagation des fissures dans l'eau salée et que ses caractéristiques mécaniques sont plus faibles que celles du TA6V, les longueurs critiques des fissures pour le TU2 sont supérieures à celles déterminées pour le TA6V.

En ce qui concerne l'alliage TA6V, la plus faible résistance à la propagation des fissures est obtenue pour l'état trempé et revenu – 945 °C 30 mn T.E. + 540 °C 4 h R.A. (traitement 6) – qui possède les meilleures propriétés de traction. Parmi les structures équiaxes, c'est l'état recuit – 850 °C 1 h (traitement 3 et 4) – qui supporte le mieux la présence de fissures. Il faut surtout noter la très nette supériorité d'une structure aciculaire (traitement 8) sur une structure équiaxe : à l'état trempé et sur-revenu, la première peut supporter une fissure presque trois fois plus longue que la seconde dans l'air et six fois plus longue dans l'eau salée.

CHAPITRE IV

ETUDE DU MECANISME DE FISSURATION PAR CORROSION SOUS CONTRAINTE EN EAU SALEE DE L'ALLIAGE TA6V.

IV,1 – INTRODUCTION.

Connaissant les paramètres métallurgiques qui influent sur la résistance de l'alliage TA6V à la propagation des fissures en eau salée, il devient possible d'aborder l'étude du mécanisme.

Une analyse bibliographique nous a appris que ce mécanisme est fort controversé. La dissolution anodique du métal à fond de fissure ou une forme de fragilisation par l'hydrogène sont le plus souvent rendues responsables du criquage des alliages de titane en milieu aqueux.

Nous avons essayé de mieux comprendre ce mécanisme grâce à l'emploi de méthodes d'investigation différentes de celles des travaux antérieurs.

IV,2 – OBSERVATIONS PRELIMINAIRES DE L'INFLUENCE DE LA TENEUR EN HYDROGENE DU MATERIAU SUR LA VALEUR K_{IC} .

La présence de faibles quantités d'hydrogène dans les alliages de titane – souvent inférieures à 200 ppm en poids – provoque une grave perte de ductilité. Cette fragilisation par l'hydrogène a été observée sur les trois classes d'alliages de titane : α , $\alpha-\beta$ et β [81] [82] [83]. Elle a été mise en évidence par des essais de traction ou de rupture différée au moyen d'éprouvettes lisses ou entaillées.

La mécanique des ruptures apporte quelques compléments à l'étude de ce phénomène. Nous avons effectué le même traitement thermique de trempe et de revenu – 945 °C 30 mn T.E. + 540 °C 4 h – dans trois milieux différents : vide (10^{-5} mm Hg), air et hydrogène (1 atmosphère). Ainsi des teneurs variables en hydrogène ont été obtenues : elles étaient respectivement, après traitement, de 10 ppm, 45 ppm et 70 ppm en poids.

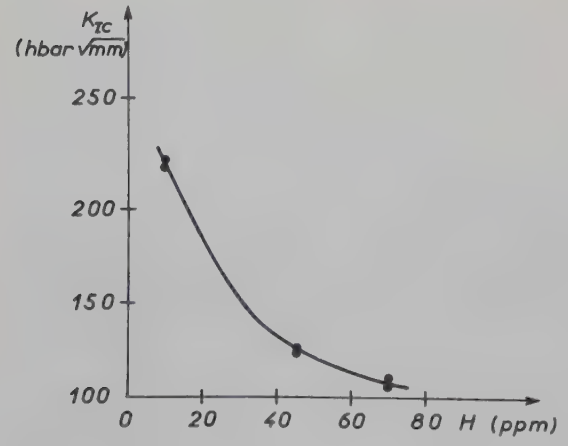


Fig. 37 – TA6V – état trempé et revenu : 945 °C 30 mn T.E. + 540 °C 4 h. Influence de la teneur en hydrogène de l'alliage sur la résistance à la propagation brutale d'une fissure dans l'air.

Nous avons reporté sur la figure 37 la valeur de K_{IC} en fonction de la teneur en hydrogène de l'alliage. Cette valeur K_{IC} décroît fortement pour une faible augmentation de la teneur en hydrogène : entre 10 ppm et 45 ppm, K_{IC} est presque diminué de moitié.

L'examen au microscope à balayage des surfaces de rupture de ces éprouvettes rompues dans l'air révèle un faciès de rupture ductile à cupules pour le traitement sous vide (10 ppm hydrogène) (fig. 38) alors que pour le traitement à l'air (45 ppm hydrogène) et le traitement sous hydrogène (70 ppm hydrogène) il apparaît des zones de clivage (fig. 39).

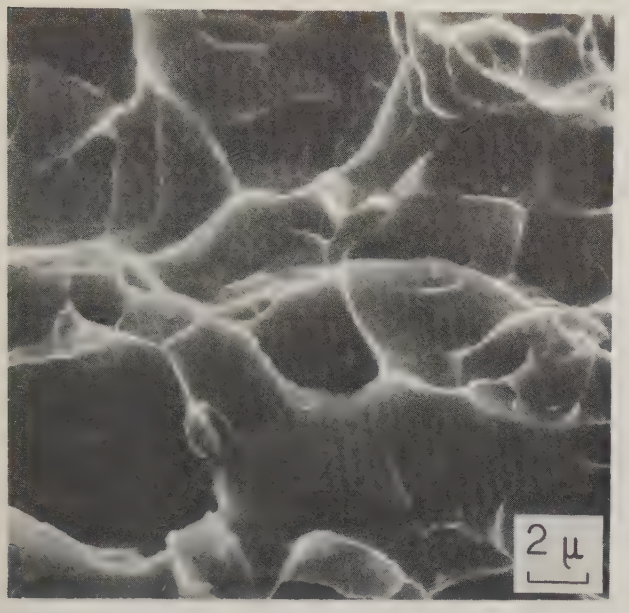


Fig. 38 – TA6V – microfractographie réalisée au microscope à balayage. Etat trempé et revenu (H = 10 ppm). Eprouvette rompue dans l'air ; zone de propagation brutale. Faciès de rupture ductile.

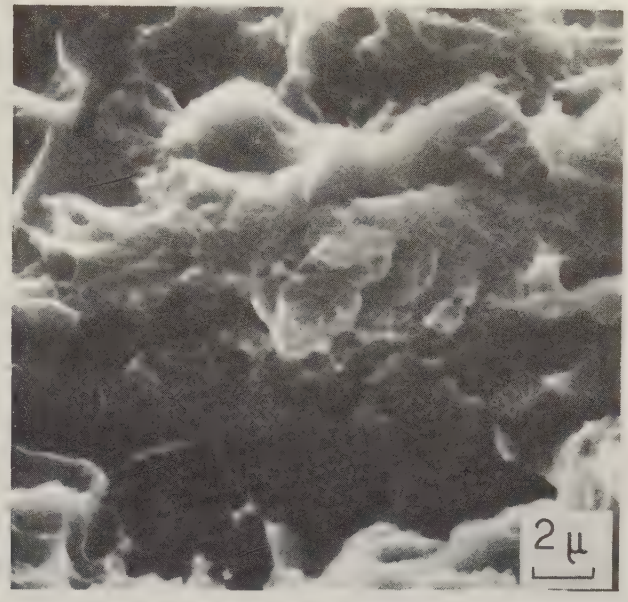
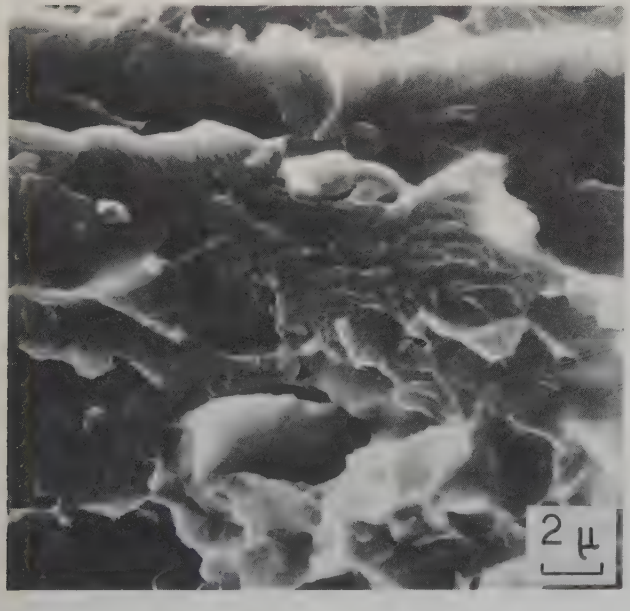


Fig. 39 – TA6V – microfractographie réalisée au microscope à balayage. Etat trempé et revenu (H = 45 ppm). Eprouvette rompue dans l'air ; zone de propagation brutale. Faciès mixte de clivage et de rupture ductile.



Ces zones sont semblables à celles qui avaient été observées sur des éprouvettes rompues en eau salée dans la zone de propagation lente de la fissure de corrosion sous contrainte (fig. 40).

Ces résultats mettent donc en évidence une fragilisation par l'hydrogène pour des teneurs habituelles de cet élément interstitiel dans les produits industriels.

Fig. 40 – TA6V – microfractographie réalisée au microscope à balayage. Etat trempé et revenu (H = 45 ppm). Eprouvette rompue dans l'eau salée ; zone de propagation lente de la fissure de corrosion sous contrainte. Faciès mixte de clivage et de rupture ductile.

IV,3 – ETUDE DU MECANISME DE CRIQUAGE EN EAU SALEE PAR DES METHODES ELECTROCHIMIQUES.

L'emploi des méthodes électrochimiques telles que l'étude du potentiel de dissolution et l'enregistrement des courbes potentiocinétiques permet de déterminer les contributions respectives de la dissolution anodique du métal et de la fragilisation par l'hydrogène dans le mécanisme de fissuration.

IV,3.1 –Evolution du potentiel de dissolution d'une éprouvette sous charge.

La figure 41 représente l'évolution au cours du temps du potentiel de dissolution d'une éprouvette immergée dans l'eau salée. Cet enregistrement est effectué en prenant comme référence une électrode au calomel saturée (E.C.S.).

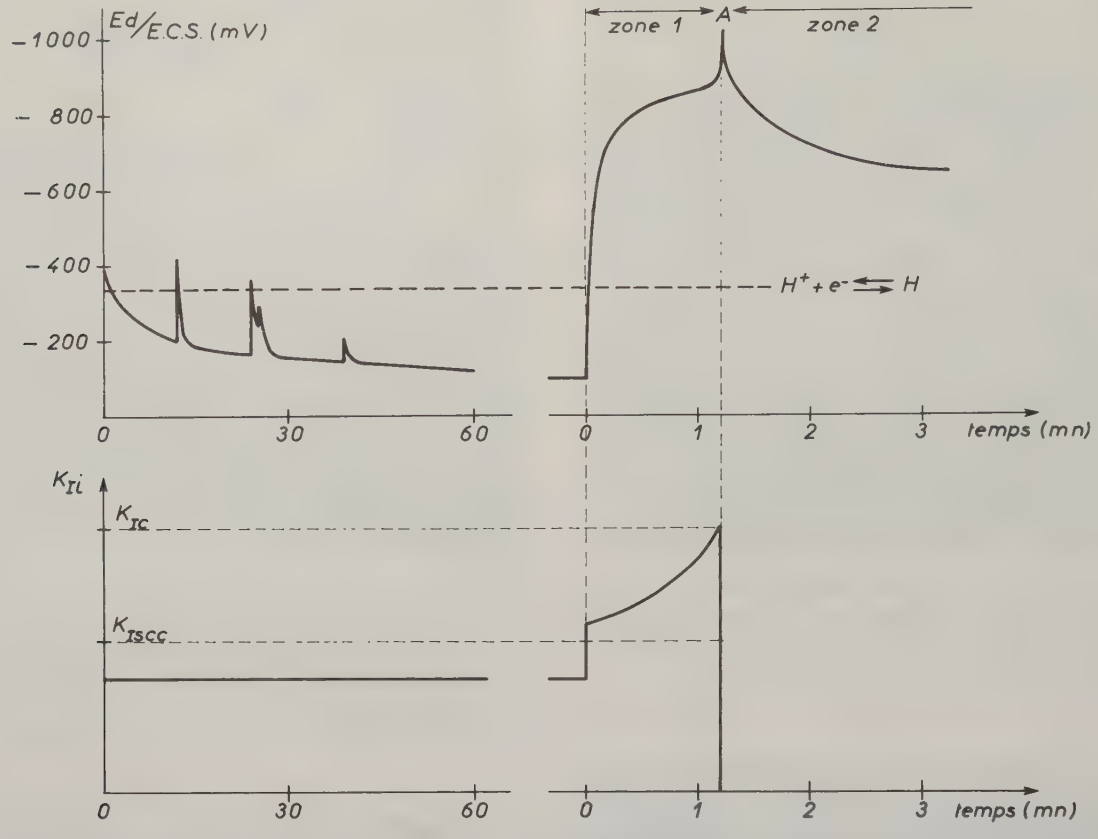


Fig. 41 – Evolution au cours du temps du potentiel de dissolution E_d d'une éprouvette immergée dans l'eau salée, en fonction du facteur d'intensité de contrainte appliqué K_{Ii}.

Pour un facteur d'intensité de contrainte initial K_{Ii} appliqué à l'éprouvette voisin de 0,75 K_{ISCC}, on remarque une augmentation du potentiel de dissolution, donc une passivation, liée vraisemblablement à la formation d'une couche d'oxyde. Cette passivation est interrompue d'une manière aléatoire par des pics de potentiel vers le domaine anodique.

Nous attribuons ces pics à des ruptures locales de la couche passive sous l'effet des concentrations de contrainte à fond de fissure.

Si on élève la charge appliquée sur l'éprouvette pour obtenir $K_{Ii} > K_{ISCC}$, le début de la propagation d'une fissure de corrosion sous contrainte s'accompagne instantanément d'une rapide diminution du potentiel de dissolution qui devient très anodique. Nous pensons que le palier de potentiel observé pendant la progression lente de la fissure (zone I, fig. 41) correspond à un équilibre dynamique entre la création de surfaces fraîches de titane à fond de fissure et leur repassivation subséquente.

Comme les essais se déroulent à charge constante, la propagation de la fissure entraîne une élévation du facteur d'intensité de contrainte à fond de fissure. Lorsque K_{IC} est atteint, l'éprouvette se rompt brutalement : on enregistre alors un pic de potentiel dont le maximum se situe, avec l'enregistreur utilisé, à $-1\,020$ mV/E.C.S. (point A, fig. 41). Ensuite, les surfaces fracturées se passivent et le potentiel de dissolution augmente à nouveau progressivement (zone II, fig. 41).

Cette variation très importante du potentiel de dissolution pendant la propagation lente et brutale de la fissure ne peut s'expliquer que par des conditions électrochimiques particulières à fond de fissure.

Brown a trouvé pour un alliage de titane que lors de la propagation d'une fissure de corrosion sous contrainte dans une solution à 35 g/l NaCl (pH = 6,5), le pH à fond de fissure est proche de 1,7 [84]. Le potentiel d'équilibre par rapport à l'E.C.S. de la réaction $H^+ + e^- \rightleftharpoons H$ s'écrit en mV :

$$E_H = -240 - 59\ pH.$$

A fond de fissure ce potentiel d'équilibre devient à pH 1,7 : $E_H = -340$ mV/E.C.S. . Or nous avons enregistré, lors de la propagation lente d'une fissure de corrosion sous contrainte, un potentiel de dissolution qui avoisinait -850 mV/E.C.S. . Une acidification à fond de fissure rendrait donc la décharge de l'hydrogène thermodynamiquement possible.

Les résultats de Brown confrontés avec nos observations concordent avec les travaux d'autres chercheurs. **Beck** [47] et **Chen** [85] ont montré qu'en l'absence de polarisation extérieure, le potentiel de dissolution d'une surface fraîche de titane, dans des solutions aqueuses chlorurées, peut être considéré pour une gamme de pH allant de 1 à 12 comme le potentiel mixte de la formation d'une couche d'oxyde (TiO, Ti_2O_3 ou TiO_2) et de la réduction de l'ion hydrogène.

Si la thermodynamique permet de connaître les réactions possibles, elle ne fournit pas de données sur leur cinétique ; or il est intéressant de savoir si l'hydrogène qui se décharge à fond de fissure est susceptible de provoquer la fissuration. Nous avons donc entrepris une étude potentiocinétique de l'alliage TA6V et plus particulièrement des courbes de polarisation cathodique.

IV,3.2 – Enregistrement des courbes de polarisation cathodique en fonction du pH de la solution.

Nous avons comparé le comportement de l'alliage TA6V dans deux solutions de NaCl à 35 g/l. La première, habituellement utilisée, possède un pH égal à 6,5. La seconde a été acidifiée à pH 2 par HCl : le choix de ce pH résulte des observations faites par **Brown** et rappelées ci-dessus, sur l'acidification de la solution au fond d'une fissure de corrosion sous contrainte.

Le tracé des courbes de polarisation cathodique est représenté sur la figure 42. Comme les essais sont réalisés dans des solutions aérées, nous remarquons sur les deux enregistrements un palier de diffusion de l'oxygène qui précède le dégagement de l'hydrogène à la surface de l'échantillon. Le domaine linéaire de la courbe $\log(I) = f(E)$ est caractéristique de la réaction d'évolution de l'hydrogène : la pente de la droite de Tafel y est égale à 160 mV/décade et cette valeur confirme les résultats d'autres auteurs [86].

Reportons-nous maintenant à un essai de criquage en eau salée. Nous avons montré que lors de la propagation lente d'une fissure de corrosion sous contrainte, le potentiel de dissolution de l'éprouvette est voisin de -850 mV/E.C.S.. On peut supposer dans une première approximation que tous les points de l'éprouvette sont au même potentiel. Nous voyons alors, d'après les courbes de polarisation cathodique, qu'à -850 mV/E.C.S., pendant la

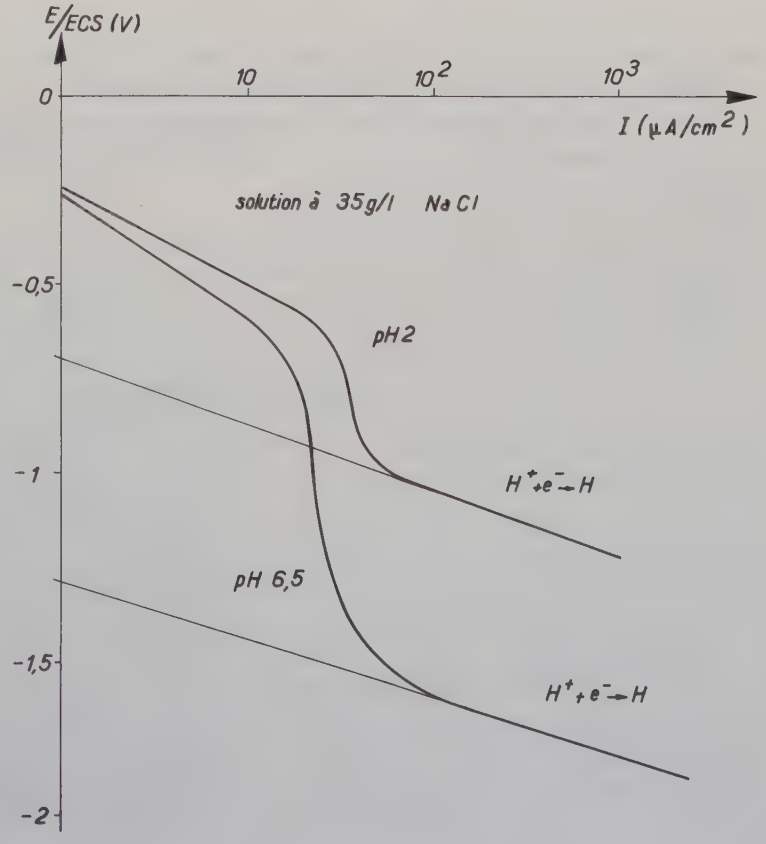


Fig. 42 – Influence du pH d'une solution salée et aérée sur la courbe de polarisation cathodique de l'alliage TA6V poli et attaqué.

propagation d'une fissure, une quantité négligeable d'hydrogène (10^{-3} $\mu A/cm^2$) se dégage à la surface de l'éprouvette (pH 6,5) tandis qu'un dégagement d'hydrogène relativement important (8 $\mu A/cm^2$) peut se produire à fond de fissure si la solution en ce point est à pH 2. Nous avons montré au paragraphe IV,2 qu'une faible élévation de la teneur en hydrogène dans le matériau le fragilise : compte tenu de la quantité d'hydrogène non négligeable qui se décharge à fond de fissure, sa diffusion dans l'alliage pourrait provoquer la fissuration.

Ces expériences suggèrent donc un rôle important de l'hydrogène dans le mécanisme de propagation des fissures en eau salée. Nous avons été conduit à préciser ces résultats en employant la technique d'autoradiographie à haut pouvoir de résolution. Ce moyen d'investigation récent permet de localiser les éléments radioactifs dans les métaux et de relier la répartition de l'hydrogène à la structure métallique à l'échelle de la microscopie électronique. Le pouvoir de résolution obtenu par cette méthode est environ de 2 000 Å [51] [87].

IV,4 – MISE EN EVIDENCE PAR AUTORADIOGRAPHIE A HAUT POUVOIR DE RESOLUTION DU ROLE DE L'HYDROGENE DANS LE MECANISME DE FISSURATION EN EAU SALEE*.

IV,4.1 – Méthodes expérimentales et but des essais.

Les expériences de **Tiner** [88] prouvent que le tritium, isotope radioactif de l'hydrogène, ségrège dans la phase β des alliages de titane. Etant donné le faible pourcentage volumique de la phase β contenue dans l'alliage TA6V, nous avons choisi d'étudier un état structural qui possède une proportion maximale de phase β afin de mieux observer un éventuel phénomène analogue : il s'agit de l'état recuit 850 °C 1 h R.A.

Les conditions d'encombrement de la boîte à gants où les essais ont été effectués nous ont contraint à utiliser une éprouvette de traction à entaille latérale, préfissurée par fatigue, semblable à celle employée dans le reste de l'étude, mais plus petite : en particulier l'épaisseur est de 2,5 mm (fig. 43).

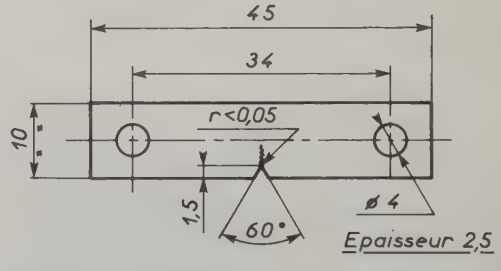


Fig. 43 – Eprouvette de traction à entaille latérale, préfissurée par fatigue, destinée aux essais de criquage en eau salée tritiée.

Un montage ressemblant à celui illustré par la figure 4 a été utilisé, le milieu corrosif étant de l'eau tritiée salée (35 g/l NaCl). Cette solution possède une activité de 1,5 Ci/ml : le tritium émet des radiations β^- de 5,6 keV . L'éprouvette est abandonnée sans polarisation extérieure à son potentiel de dissolution.

Le but des expériences était d'étudier l'influence du facteur d'intensité de contrainte K_{Ii} sur la répartition de l'hydrogène à fond de fissure. Dans cette solution salée le seuil de propagation des fissures est pour l'état recuit : $K_{ISCC} = 108$ hbar$\sqrt{\text{mm}}$ (fig. 18).

Trois cas ont été considérés :

– $K_{Ii} = 0$: pas de charge appliquée sur l'éprouvette

– $K_{Ii} = 0{,}75\ K_{ISCC}$: la charge n'est pas suffisante pour provoquer la propagation d'une fissure de corrosion sous contrainte

– $K_{Ii} > K_{ISCC}$: la variation du potentiel de dissolution, telle qu'elle est décrite au paragraphe IV,3.1, est mise à profit pour arrêter l'essai pendant la propagation lente de la fissure de corrosion sous contrainte : on décharge rapidement l'éprouvette avant sa rupture finale.

Une fois l'essai terminé, l'autoradiographie est préparée de la façon suivante :

– une des faces de l'éprouvette est polie et attaquée pour révéler la microstructure.

– on effectue une évaporation de carbone de 400 Å d'épaisseur environ.

* Cette partie de l'étude a été réalisée avec la collaboration du Laboratoire de Métallurgie de l'Université Paris-Sud, Centre d'Orsay. 91 Orsay.

– une couche monogranulaire d'émulsion nucléaire à grains sensibles de 1 400 Å de diamètre (Ilford L4) est déposée sur l'éprouvette sous éclairage inactinique. L'exposition dure 6 jours dans l'obscurité, sous pression partielle d'argon et à basse température (– 18 °C).

– l'émulsion est ensuite développée à la surface de l'éprouvette dans un révélateur classique.

– Autour du fond de la fissure de fatigue ou de la fissure de corrosion sous contrainte, l'ensemble réplique de carbone plus émulsion est décollé à l'aide d'un bain de polissage électrolytique. Nous avons vérifié que cette technique de décollement n'altère pas les grains d'argent révélés (fig. 44).

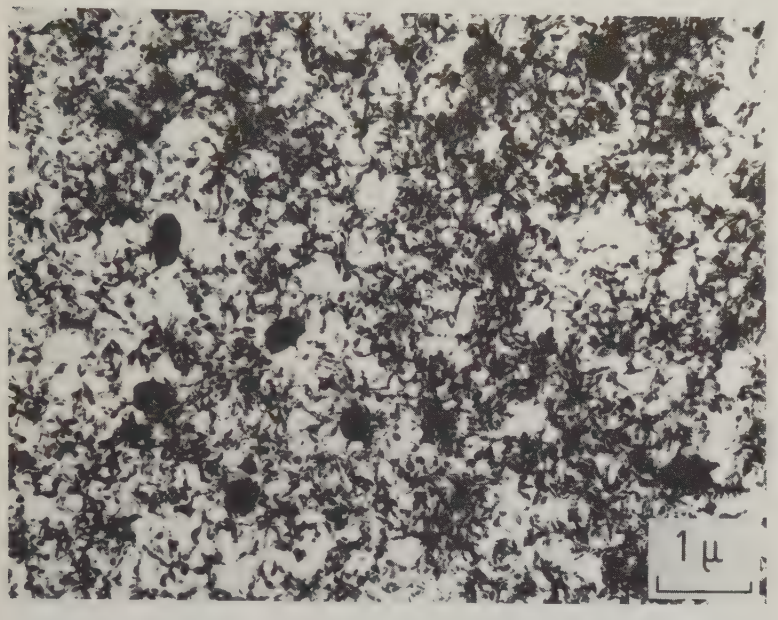


Fig. 44 – Emulsion nucléaire : monocouche dense de grains d'argent révélés non altérés par la technique de décollement.

– L'autoradiographie est enfin rincée, séchée et examinée au microscope électronique.

IV,4.2 – Résultats.

Les résultats des observations sont les suivants : lorsque $K_{Ii} = 0$, aucune présence de tritium n'est révélée, ni au voisinage du fond de la fissure de fatigue (fig. 45), ni dans le reste de l'éprouvette. Pour $K_{Ii} = 0{,}75\, K_{ISCC}$, on observe à proximité immédiate du fond de la fissure de fatigue une fine répartition du tritium dans la phase β (fig. 46). Dans le troisième cas, $K_{Ii} > K_{ISCC}$, la répartition du tritium le long de la fissure de corrosion sous contrainte est différente de la précédente : l'élément radioactif se trouve uniquement piégé aux interfaces α/β (fig. 47). Sur les éprouvettes où nous avons observé du tritium au fond de la fissure de fatigue ou le long de la fissure de corrosion sous contrainte, nous avons aussi prélevé des autoradiographies hors de ces zones : nous n'y avons jamais remarqué la présence de radioélément.

Ces résultats prouvent que dans un essai de corrosion sous contrainte

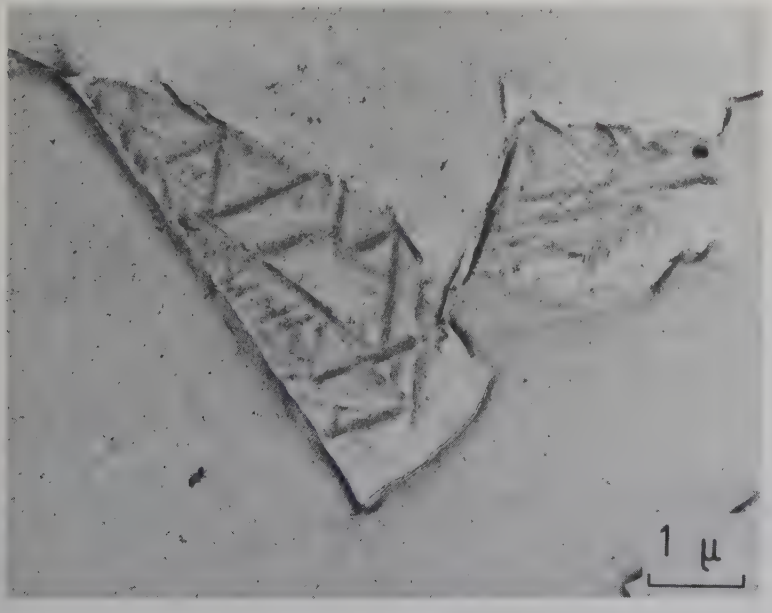


Fig. 45 – Autoradiographie décollée à proximité du fond de la fissure de fatigue. $K_{Ii} = 0$: pas de tritium. Structure $\alpha + \beta$: on remarque dans la phase β des aiguilles de phase α qui se sont développées lors du refroidissement à l'air.

en eau salée sur éprouvette préfissurée, la contrainte est nécessaire à l'introduction de tritium d'origine électrochimique dans l'alliage. De plus, l'intensité de cette contrainte influe sur la répartition du radioélément qui ségrège aux interfaces α/β lorsque le facteur d'intensité de contrainte K_{Ii} est suffisamment élevé.

Il est intéressant de rapprocher ces observations de celles décrites par **Mackay** [89]. Cet auteur a tractionné à 316 °C dans une atmosphère de tritium gazeux des éprouvettes cylindriques à section variable prélevées dans un alliage de titane α-β. Il a remarqué d'une part une diffusion de l'hydrogène vers les zones de contraintes maximales et d'autre part une ségrégation de l'hydrogène à partir de la phase β vers les interfaces α/β, lorsque la contrainte s'élève.

L'emploi de méthodes électrochimiques dans l'étude du mécanisme de fissuration en eau salée de l'alliage TA6V nous a révélé qu'une quantité d'hydrogène non négligeable se dégage au fond d'une fissure de corrosion sous contrainte en cours de propagation. La technique d'autoradiographie

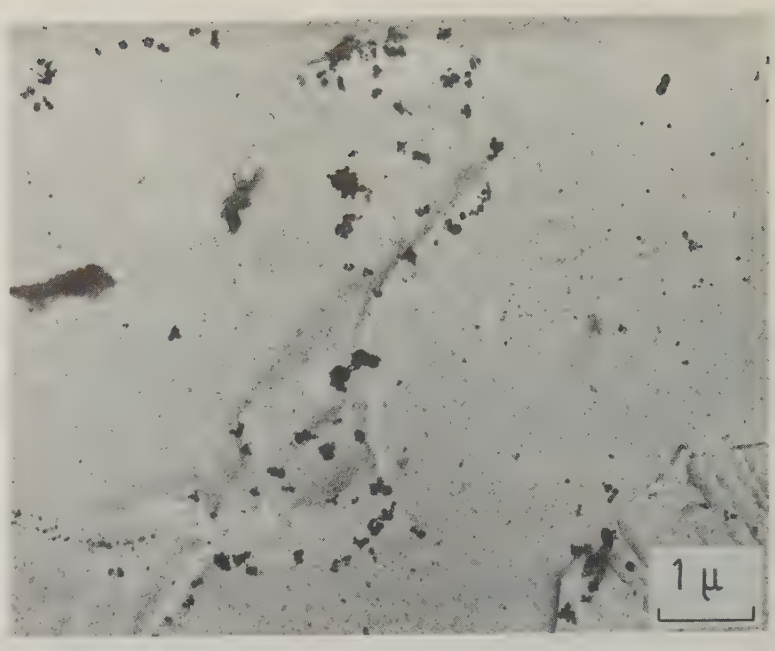


Fig. 46a.

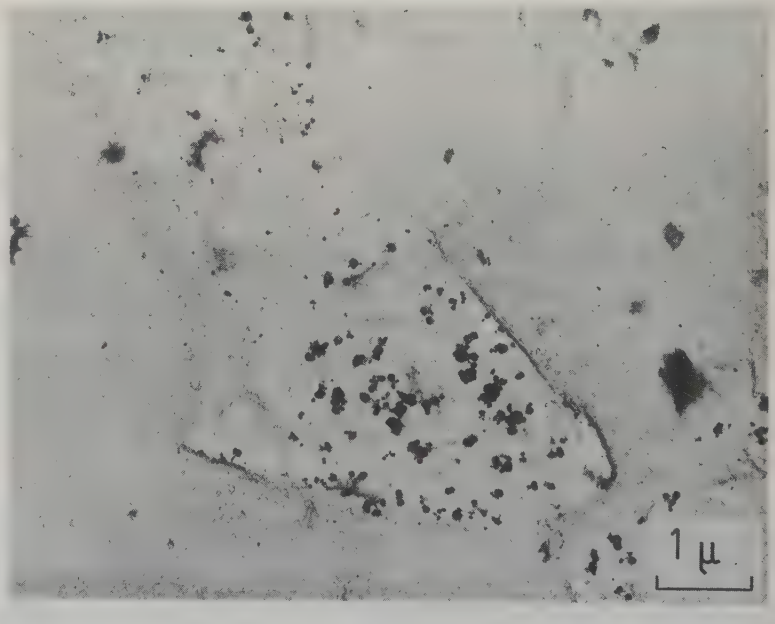


Fig. 46b.

Fig. 46 – Autoradiographies décollées à proximité du fond de la fissure de fatigue. $K_{Ii} = 0{,}75\ K_{ISCC}$. Les points noirs sont des des grains d'argent qui révèlent la présence de tritium dans la phase β.

à haut pouvoir de résolution apporte la preuve expérimentale que cet hydrogène, produit par les réactions électrochimiques à fond de fissure, diffuse dans l'alliage et s'y piège.

Comme nous avons montré par ailleurs qu'une faible élévation de la teneur en hydrogène du matériau diminue sensiblement la résistance à la propagation des fissures, nous pensons que la fragilisation par l'hydrogène est un mécanisme prépondérant de la fissuration en eau salée à température ambiante pour l'alliage de titane TA6V.

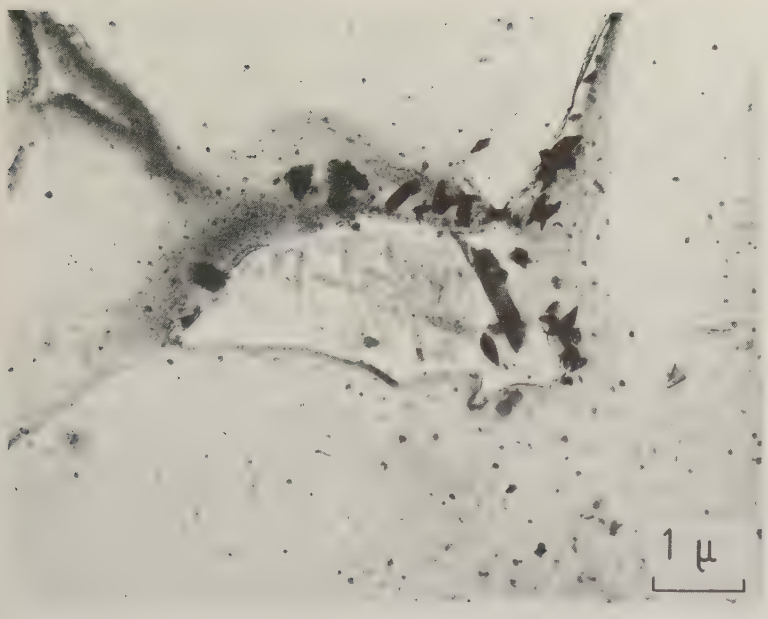


Fig. 47b.

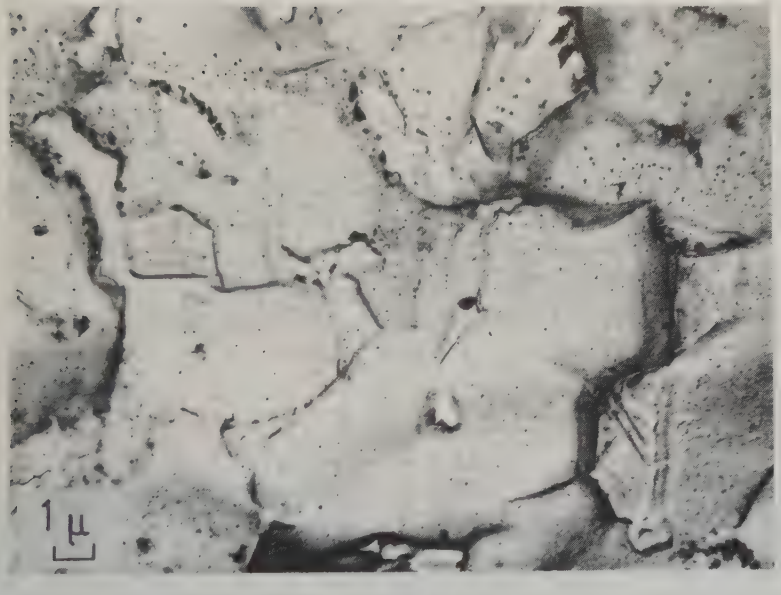


Fig. 47a.

Fig. 47 – Autoradiographies décollées au voisinage du fond de la fissure de corrosion sous contrainte. $K_{Ii} > K_{ISCC}$: tritium piégé à l'interface α/β .

CHAPITRE V

INTERPRETATION DES RESULTATS

V,1 – RELATION ENTRE LES ARRANGEMENTS DE DISLOCATIONS ET LA SENSIBILITE A LA FISSURATION PAR CORROSION SOUS CONTRAINTE.

Churchman et ses collaborateurs [90] [91] ont trouvé que dans le titane pur, insensible au criquage en eau salée [30], le cisaillement critique réduit est à peu près le même pour les plans $\{10\bar{1}0\}_\alpha$, $\{10\bar{1}1\}_\alpha$ et $(0001)_\alpha$. Il s'y associe un glissement dévié facile entre ces plans et un arrangement cellulaire des dislocations après une déformation de 4 % [38]. Une étude entreprise sur des alliages binaires titane-aluminium a montré que pour une teneur supérieure à 6 % en poids d'aluminium on observe un arrangement coplanaire des dislocations et un glissement préférentiel suivant les plans prismatiques $\{10\bar{1}0\}_\alpha$ [38]. Or il apparaît une sensibilité à la propagation en eau salée de fissures transgranulaires à partir de ce même seuil de 6 % en poids d'aluminium [19]. Il a été établi pour les alliages titane-oxygène la même relation entre la sensibilité à la fissuration et un arrangement coplanaire des dislocations [92].

Comme nous nous trouvions en présence de deux alliages de titane qui résistent très différemment à la propagation des fissures en eau salée, il était intéressant d'examiner leurs arrangements de dislocations. A cet effet nous avons préparé et observé au microscope électronique des lames minces de TA6V et de TU2 ayant été déformées au préalable de 4 % environ (fig. 48 et 49).

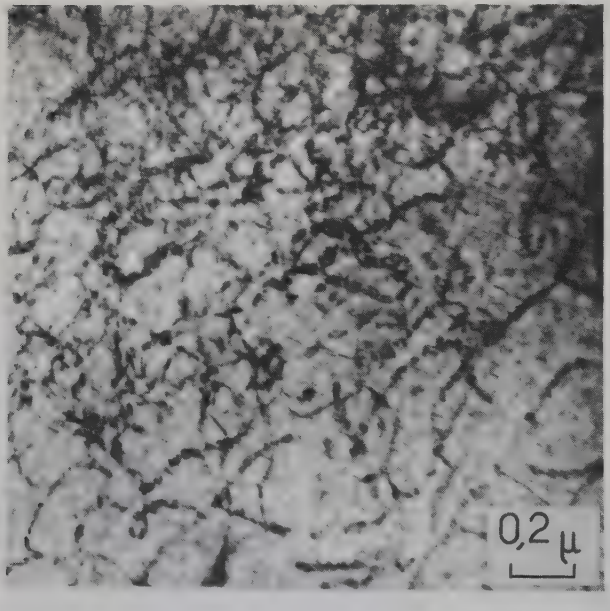


Fig. 48 – Enchevêtrement des dislocations dans la phase α de l'alliage TU2 après une déformation de 4 %.

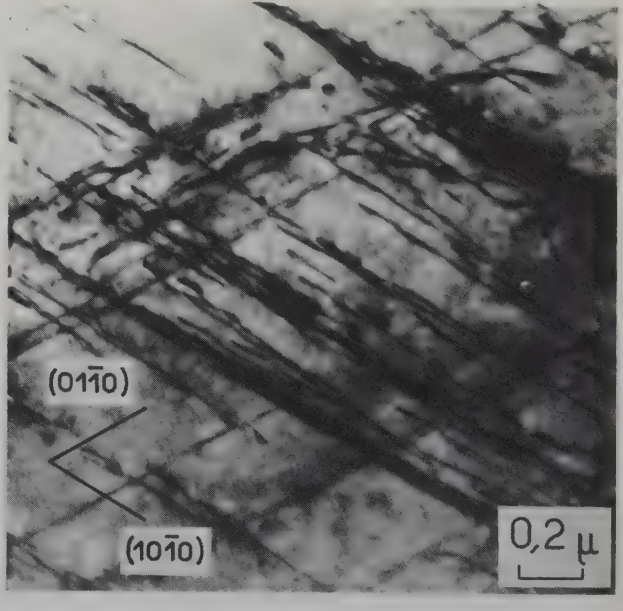


Fig. 49 – Arrangement coplanaire des dislocations dans la phase α de l'alliage TA6V après une déformation de 4 %. Direction $[0\bar{1}1]_\alpha$ perpendiculaire à la lame mince.

L'arrangement des dislocations diffère d'un alliage à l'autre. Pour le TU2, insensible à la fissuration, on remarque un arrangement fin et dense de dislocations enchevêtrées tandis que dans la phase α du TA6V on observe des dislocations coplanaires et un glissement dévié restreint : les plans de glissement privilégié sont les mêmes que ceux de la phase α des alliages binaires Ti - Al contenant plus de 6 % d'aluminium, à savoir les plans prismatiques $\{10\bar{1}0\}_\alpha$. Pour les deux alliages étudiés, la correspondance entre la sensibilité à la fissuration et l'existence d'un arrangement coplanaire des dislocations est donc confirmée.

Les alliages de titane ne subissent pas de corrosion par piqûres dans les solutions de NaCl à température ambiante. Pour initier une fissure de corrosion sous contrainte, il doit donc se produire une rupture dans le film protecteur sous l'action de l'effort. Du fait de la coplanarité des dislocations dans le TA6V, il est vraisemblable que les concentrations de contrainte produisent à fond de fissure de hautes marches de glissement difficilement repassivables. Les émergences des plans de glissement, d'autant plus actives que le reste du métal est recouvert d'un film passif, sont alors le siège de réactions électrochimiques qui entraînent la fissuration. Au contraire le mode de déformation du TU2 n'est pas favorable à la formation de marches de glissement élevées. Les effets précédemment cités, si ils existent, sont beaucoup moins importants : on peut ainsi expliquer l'insensibilité de cet alliage à la propagation des fissures en eau salée.

V,2 – MECANISMES D'INTRODUCTION ET DE PIEGEAGE DE L'HYDROGENE DANS L'ALLIAGE TA6V.

La technique d'autoradiographie à haut pouvoir de résolution nous a permis d'établir que sous charge appliquée mais en l'absence de fissuration, pour $K_{Ii} = 0{,}75\ K_{ISCC}$, il se produit au fond de la fissure de fatigue une réaction électrochimique de décomposition de la molécule d'eau entraînant la formation d'hydrogène qui diffuse dans le métal. Bien qu'il n'y ait pas propagation d'une fissure de corrosion sous contrainte, il existe cependant de fortes concentrations de contrainte au fond de la fissure de fatigue. Les pics de potentiel observés (fig. 41) lors de l'enregistrement du potentiel de dissolution peuvent être attribués aux dislocations empilées suivant les plans prismatiques qui rompent le film passif protecteur et mettent ainsi le métal sousjacent en contact avec la solution corrosive. Il est probable que le suiveur de spot du millivoltmètre électronique ne possède pas un temps de réponse assez court pour enregistrer la totalité de ces pics de potentiel dont la hauteur serait en réalité plus importante. L'eau étant thermodynamiquement instable en présence de titane [93], il se produirait une décomposition de la molécule d'eau et la formation de cations H^+. Le confinement de la solution à fond de fissure favorise une baisse du pH. Cette acidification élève le potentiel d'équilibre de la réaction $H^+ + e^- \leftrightharpoons H$ et la dépolarise (fig. 42) : compte tenu des maxima des pics de potentiel observés (fig. 41) il serait possible que de l'hydrogène se décharge à la surface du métal à fond de fissure. Les imperfections du film d'oxyde due à l'adsorption d'anions Cl^- pendant la repassivation des émergences des plans de glissement [94] permettraient à l'hydrogène de pénétrer dans le réseau.

La quantité d'hydrogène introduit dans le métal dépend de la compétition entre la cinétique de formation des marches de glissement et celle de leur repassivation. Lorsque le facteur d'intensité de contrainte à fond de fissure est inférieur à la valeur K_{ISCC}, l'évolution du potentiel de dissolution indique une passivation progressive de l'éprouvette : la pénétration de l'hydrogène dans l'alliage se trouve de ce fait limitée.

Etant donné la forte triaxialité des contraintes au fond de la fissure de fatigue, l'hydrogène diffuse dans cette zone (fig. 46) grâce, par exemple, à l'abaissement du potentiel chimique de l'hydrogène causé par l'effort de traction [95]. L'existence de sites plus vastes dans une phase à réseau cubique centré que dans une phase à réseau hexagonal compact peut expliquer la présence de l'hydrogène dans la phase β plutôt que dans la phase α : la solubilité de l'hydrogène à température ambiante dans la phase β (~ 140 ppm) est supérieure à celle de la phase α (< 40 ppm).

Lors de la propagation d'une fissure de corrosion sous contrainte, nous avons montré que la répartition du tritium, ayant diffusé dans l'alliage au voisinage du fond de la fissure, est différente de celle observée en l'absence de fissuration : le radioélément se trouve alors piégé aux interfaces α/β. Quand le facteur d'intensité de contrainte à fond de fissure croît, on peut supposer que le nom-

bre des dislocations empilées aux interfaces α/β augmente et y favorise la formation de microfissures et un abaissement du potentiel chimique de l'hydrogène. Comme la force motrice de la diffusion est le gradient du potentiel chimique, l'hydrogène diffuserait alors de la phase β vers les interfaces α/β (fig. 47). La fissuration pourrait être provoquée soit par la réduction de l'énergie superficielle des parois des microfissures due à l'adsorption d'hydrogène soit par l'éventuelle formation d'un hydrure fragile dont la précipitation serait favorisée par l'action des contraintes. L'un ou l'autre de ces mécanismes permettent de rendre compte également des faciès de clivage observés sur les éprouvettes de TA6V rompues en eau salée.

V,3 – INTERPRETATION DES ESSAIS DE PROPAGATION DES FISSURES.

La participation de l'hydrogène et du mode de déformation de la phase α de l'alliage TA6V dans le mécanisme de propagation des fissures en eau salée peut faire penser au modèle proposé par **Petch** et **Stroh** [96] [97] pour la rupture fragile des métaux. Nous allons voir que l'application de cette théorie à nos résultats expérimentaux permet de les interpréter de façon satisfaisante.

Supposons qu'un certain nombre de dislocations se déplacent dans un même plan de glissement. En O elles rencontrent un obstacle (fig. 50) : dans le cas particulier de notre étude il s'agit de l'interface α/β ou d'un joint entre deux grains α. L'empilement de ces dislocations sur l'obstacle va créer des concentrations de contrainte. Ainsi à une distance r de l'empilement suivant la direction OP, la contrainte normale au plan P, obtenue en sommant l'action de chaque dislocation, est donnée par la relation suivante :

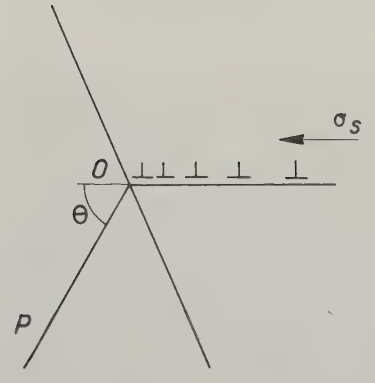


Fig. 50.

$$\sigma = \frac{3}{2}\,\sigma_s\,(\frac{L}{r})^{1/2} \cdot \sin\theta \cdot \cos\frac{1}{2}\,\theta \qquad r \ll L$$

où L exprime la longueur occupée par les dislocations dans le plan de glissement, σ_s le cisaillement critique réduit du plan de glissement, l'orientation de OP étant repérée par l'angle θ. Le plan de clivage le plus probable sera celui pour lequel σ sera maximum, soit $f(\theta) = \sin\theta \cdot \cos\frac{1}{2}\,\theta$ maximum, c'est-à-dire $\theta = 70{,}5°$ dans un matériau élastiquement isotrope. Or, nous avons trouvé dans l'état de réception sens travers long et sens long un plan de clivage dont l'angle avec le plan de base de la phase α est environ de 14°. D'autre part nous avons vu qu'il existe dans cette phase α un glissement privilégié suivant les plans prismatiques $\{10\bar{1}0\}$, perpendiculaires au plan de base. On obtient donc un angle de 76° environ entre l'empilement des dislocations et le plan de clivage. Compte tenu du fait que le matériau est anisotrope, ces résultats constituent une assez bonne vérification de la théorie.

Par ailleurs si on considère une fissure qui s'amorce en O et qui s'étend suivant le plan P, tous calculs faits la condition d'équilibre de cette fissure s'écrit [97] :

$$n\,b\,\sigma_s = \frac{3}{8}\,\pi^2\,\gamma$$

où γ représente l'énergie superficielle de la fissure par unité de longueur, n le nombre de dislocations de l'empilement et b la valeur du vecteur de Bürgers d'une dislocation. Ainsi toutes les fois que le membre de gauche sera supérieur à celui de droite, la propagation de la fissure et la rupture fragile du métal pourront se produire.

Dans le cas des éprouvettes fracturées dans l'air il ne semble pas que cette condition de clivage soit réalisée puisque nous avons observé dans la quasi-totalité des états structuraux étudiés un faciès de rupture ductile à cupules. Cependant si le mécanisme proposé contrôle effectivement le propagation des fissures, le métal pourrait se rompre par clivage pour σ_s suffisamment élevé c'est-à-dire pour les traitements thermiques qui conduisent à de hautes caractéristiques mécaniques : c'est

effectivement ce que nous avons observé sur l'état trempé et revenu dont la limite élastique est de 125 hbar (fig. 39). Le même traitement thermique effectué sous vide a pour effet d'améliorer la résistance à la propagation des fissures dans l'air, d'abaisser la teneur en hydrogène de l'alliage et de faire disparaître le faciès de clivage. La différence des modes de rupture ne peut s'expliquer alors que par une élévation de l'énergie superficielle γ due à la désorption d'hydrogène.

De la même manière, on peut interpréter les faciès différents observés pour les ruptures dans l'air et dans l'eau salée. L'adsorption d'hydrogène sur les parois des microfissures formées par l'empilement des dislocations aux interfaces α/β réduit l'énergie superficielle et favorise le clivage de la phase α.

La possibilité de rupture par clivage dans la phase α de l'alliage TA6V, due au rôle prépondérant de l'hydrogène et aux concentrations de contrainte en tête des empilements de dislocations, crée une compétition entre une rupture ductile du matériau par cisaillement et une rupture par clivage de la phase α, suivant l'état structural de l'alliage et l'environnement dans lequel il est sollicité.

Nous avons obtenu pour l'alliage TA6V de grandes différences de sensibilité à la propagation des fissures en eau salée suivant les microstructures étudiées. Nous allons essayer d'interpréter ces résultats à l'aide du modèle proposé. Nous voyons d'après la condition d'équilibre d'une fissure que pour des structures comparables, une augmentation de la limite élastique, donc de σ_s, doit accroître la fragilité : c'est ce que nous avons observé dans l'ensemble pour les structures équiaxes en faisant varier la température de trempe sur état trempé et revenu. De même l'état recuit possède la meilleure résistance à la fissuration en eau salée et la limite élastique la plus basse.

Cette condition d'équilibre prévoit également une meilleure résistance à la propagation des fissures si le nombre des dislocations contenues dans un empilement diminue. Un traitement thermique dans le domaine β a pour effet de transformer les grains équiaxes α en fines lamelles enchevêtrées séparées par des cordons de phase β. Dans ces lamelles de phase α le libre parcours moyen des dislocations est inférieur à ce qu'il est dans une structure équiaxe. Pour un même facteur d'intensité de contrainte à fond de fissure, le nombre de dislocations contenues dans un empilement sera plus faible dans une structure aciculaire que dans une structure équiaxe du fait de la réduction de la taille du grain α d'une part et de sa morphologie différente d'autre part.

Ceci explique qualitativement la meilleure résistance à la propagation des fissures d'une structure aciculaire.

VI – CONCLUSION

Cette thèse a permis, non sans quelques difficultés expérimentales, de nous initier à un nouveau type d'essai de corrosion sous contrainte, appliquant les concepts de la mécanique de la rupture, et de nous familiariser avec la technique d'autoradiographie à haut pouvoir de résolution. Les enseignements tirés des résultats fournis par ces deux méthodes d'étude récentes provoqueront sans doute le développement d'autres recherches sur le titane comme sur d'autres alliages.

Nous avons étudié l'influence des facteurs métallurgiques sur la résistance à la propagation des fissures dans l'air et dans l'eau salée de deux alliages de titane parmi les plus utilisés industriellement: le TA6V et le TU2.

Le TU2, alliage à durcissement structural, dont la résistance à la fissuration était inconnue, s'est révélé tout à fait insensible au criquage en eau salée dans son état normal d'utilisation – état trempé et revenu – ou dans des états voisins.

En ce qui concerne l'alliage TA6V dont la sensibilité à la fissuration en eau salée est connue, nous avons pu confirmer l'existence d'un plan de propagation préférentiel des fissures de corrosion sous contrainte, incliné de 14° environ sur le plan de base de la phase α.

De plus les résultats suivants ont été établis :

– La teneur croissante en hydrogène de l'alliage diminue de façon importante la résistance à la fissuration dans l'air mais ne modifie pas la valeur du facteur d'intensité de contrainte K_{ISCC}, seuil en-dessous duquel il n'y a pas de propagation des fissures dans le milieu corrosif.

– Les états trempés et revenus à structure équiaxe sont sensibles à la propagation des fissures dans l'air et encore plus dans l'eau salée, la sensibilité étant d'autant plus grande que la limite élastique est plus élevée.

– Une structure aciculaire obtenue par chauffage dans le domaine β (1 025 °C 30 mn R.A.) avant un traitement de trempe et de revenu (945 °C 30 mn T.E. + 660 °C 4 h R.A.) résiste beaucoup mieux à la fissuration qu'une structure équiaxe, à la fois dans l'air et dans l'eau salée. Ce traitement qui désensibilise à peu près complètement l'alliage vis-à-vis du criquage en eau salée pourrait faire l'objet d'applications industrielles.

Nous avons essayé également de mieux comprendre le mécanisme de propagation des fissures des alliages de titane en eau salée par l'emploi de moyens d'investigation différents de ceux mis en œuvre dans les travaux antérieurs.

Nos travaux confrontés avec ceux d'autres auteurs montrent qu'il existe, pour les alliages de titane étudiés, une relation entre la sensibilité à la propagation transgranulaire de fissures de corrosion sous contrainte dans la phase α et un glissement préférentiel des dislocations dans cette même phase suivant les plans prismatiques $\{10\bar{1}0\}_\alpha$.

Les méthodes électrochimiques utilisées dans l'étude du mécanisme de fissuration de l'alliage TA6V ont révélé qu'une quantité d'hydrogène non négligeable se dégage au fond d'une fissure de corrosion sous contrainte en cours de propagation. La technique d'autoradiographie à haut pouvoir de résolution apporte la preuve expérimentale que cet hydrogène, produit par les réactions électrochimiques à fond de fissure, diffuse dans l'alliage et se piège aux interfaces α/β. Compte tenu qu'une faible élévation de la teneur en hydrogène du matériau diminue sensiblement la résistance à la propagation des fissures, nous pensons que la fragilisation par l'hydrogène est un mécanisme prépondérant de la fissuration en eau salée de l'alliage TA6V.

Le rôle simultané de l'hydrogène et du mode de déformation de la phase α de l'alliage TA6V dans le phénomène de criquage peut faire penser au modèle proposé par Petch et Stroh pour la rupture fragile des métaux. L'adsorption d'hydrogène sur les parois des microfissures, formées par l'empilement des dislocations aux interfaces α/β, pourrait réduire l'énergie superficielle et provoquer la rupture fragile de la phase α. L'application de cette théorie à nos résultats expérimentaux permet une interprétation satisfaisante.

Manuscrit remis le 15 mai 1972.

REFERENCES

[1] UHLIG H.H. and COBB J.R. – Metal Progress, **vol. 63**, (1963), p. 74.
[2] FONTANA M.G. – Ind. and Eng. Chem., (1956), p. 48.
[3] BOYD W.K. – DMIC Memorandum, **234**, (April 1968), p. 35.
[4] STAEHLE R.W. – Metal Progress, **vol. 94**, n° 3, (1968), p. 71.
[5] RITTENHOUSE J.B. – California Institute of Technology, publication externe **338**, (1956).
[6] BOYD J.D., MORELAND P.J. and BOYD W.K. – NASA CR **1525**, (February 1970).
[7] BOYD W.K. – Proceedings of Conference Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, NACE, (1969), p. 593.
[8] SEDRIKS A.J. – Proceedings of Conference Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, NACE, (1969), p. 673.
[9] SANDERSON G. and SCULLY J.C. – Corrosion Science, **vol. 8**, (1968), p. 541.
[10] LEITH I.R., HIGHTOWER J.W. and HARKINS C.G. – Corrosion, **vol. 26**, n° 9, (1970), p. 377.
[11] GEGEL H.L. and FUJISHIRO S. – J. of Less Common Metals, **vol. 17**, (1969), p. 305.
[12] GEGEL H.L., KIRKPATRICK H.B. and SWINNING C.M. – Corrosion, **vol. 25**, n° 5, (1969), p. 215.
[13] MEREDITH B. and ARTER W. – Welding Journal, **n° 9**, (1957), p. 415.
[14] IMBERT Y. – Note technique SNECMA, YOTM n° **30552**, (décembre 1969).
[15] COTTON J.B. – AGARD, Conference Proceedings, **n° 18**, (1967).
[16] RAYMOND L. and USELL R.J. – Corrosion, **vol 25**, n° 6, (1969), p. 251.
[17] VIALATTE M. et APERT C. – Corrosion Traitements Protection Finition, **vol. 16**, n° 5, (1968), p. 246.
[18] KAMOUN G. – Journées de la Corrosion, Toulouse, (octobre 1969).
[19] SEDRIKS A.J., GREEN J.A.S. and SLATTERY P.W. – Corrosion, **vol. 24**, n° 6, (1968), p. 172.
[20] SEDRIKS A.J., SLATTERY P.W. and GREEN J.A.S. – Trans. ASM, **vol. 61**, (1968), p. 625.
[21] SEDRIKS A.J. – Corrosion, **vol. 25**, n° 5, (1969), p. 207.
[22] BOYD W.K. and FINK F.W. – NASA CR **117**, (1964).
[23] DONACHIE M.J., DANESI W.P. and PINKOWISH A.A. – ASTM, STP **397**, (1966), p. 179.
[24] HATCH A.J., ROSENBERG H.W. and ERBIN E.F. – ASTM, STP **397**, (1966), p. 122.
[25] HEIMERL G.J., BRASKI D.N. and ROYSTER D.M. – ASTM, STP **397**, (1966), p. 194.
[26] LOGAN H.L., Mc BEE M.G. and BECHTOLDT C.J. – ASTM, STP **397**, (1966), p. 215.
[27] RIDEOUT S.P. – ASTM, STP **432**, (1968), p. 205.
[28] ONDREJCIN R.S. – Metallurgical Trans., **vol. 1**, (1970), p. 3031,
[29] GRAY H.R. – NASA TN **D6188**, (February 1971).
[30] CURTIS R.E., BOYER R.R. and WILLIAMS J.C. – Trans. ASM, **vol. 62**, n° 6, (1969), p. 457.
[31] BECK T.R. and BLACKBURN M.J. – AIAA Journal, **vol. 6**, n° 2, (1968), p. 326.
[32] LANE J.R. and CAVALLARO J.L. – ASTM, STP **397**, (1966), p. 246.
[33] POWELL D.T. and SCULLY J.C. – Corrosion, **vol. 24**, n° 6, (1968), p. 151.
[34] WILLIAMS J.C. and BLACKBURN M.J. – Trans. ASM, **vol. 60**, n° 9, (1967), p. 373.
[35] FAGER D.N. and SPURR W.F. – Trans. ASM, **vol. 61**, (1968), p. 283.
[36] MEYN D.A. and SANDOZ G. – Trans. AIME, **vol. 245**, (1969), p. 1253.
[37] DERUYTERE A. and GREENOUGH G.B. – J. Inst. Metals, **vol. 84**, (1956), p. 337.
[38] BLACKBURN M.J. and WILLIAMS J.C. – Trans. ASM, **vol. 62**, n° 6, (1969), p. 398.
[39] PIPER D.E., SMITH S.H. and CARTER R.V. – Boeing Document, **D6–60067**, (March 1967).
[40] LANE J.R. and CAVALLARO J.L. – ASTM, STP **432**, (1968), p. 147.

[41] GRIESS J.C. – Corrosion, **vol. 24**, n° 4, (1968), p. 96.
[42] FEIGE N.G. and MURPHY T.J. – Corrosion, **vol. 22**, n° 11, (1966), p. 320.
[43] BECK T.R. – J. of the Electrochem. Soc., **vol. 114**, n° 6, (1967), p. 551.
[44] SANDERSON G., POWELL D.T. and SCULLY J.C. – Corrosion Science, **vol. 8**, (1968), p. 473.
[45] POWELL D.T. and SCULLY J.C. – Fracture. Chapman and Hall, London, (1969), p. 406.
[46] BECK T.R. – Proceedings of Conference Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, NACE, (1969), p. 605.
[47] BECK T.R. – J. of the Electrochem. Soc., **vol. 115**, n° 9, (1968), p. 890.
[48] BECK T.R. and GRENS E.A. – J. of the Electrochem. Soc., **vol. 116**, n° 2, (1969), p. 177.
[49] SCULLY J.C. and POWELL D.T. – Corrosion Science, **vol. 10**, n° 10, (1970), p. 719.
[50] GREEN J.A.S. and SEDRIKS A.J. – Metallurgical Trans., **vol. 2**, n° 7, (1971), p. 1807.
[51] LAURENT J.P. et AUCOUTURIER M. – C.R. Acad. Sc. Paris, **t. 269 série C**, (1969), p. 1028.
[52] BROWN B.F. – Materials Research and Standards, (March 1966), p. 129.
[53] PETERSON M.H., BROWN B.F., NEWBEGIN R.L. and GROOVER R.E. – Corrosion, n° 5, (1967), p. 142.
[54] VAUTHIER R. et ESCOFFIER P. – Note Technique ONERA, (non diffusée).
[55] SANZ G. et RABBE P. – Rapport IRSID, (janvier 1968).
[56] BROWN W.F. and SRAWLEY J.E. – ASTM, STP **410**, (1966), p. 16.
[57] ARPA Coupling Program on Stress Corrosion Cracking, NRL memorandum report, n° 2028, (July 1968).
[58] COTTRELL C.L. and LANGSTONE P.F. – J. Iron and Steel Inst., **vol. 206**, (1968), p. 1077,
[59] SANZ G. – Commission des Ingénieurs des Méthodes d'Investigation, IRSID, (janvier 1970).
[60] JOUKAINEN A., GRANT N.J. and FLOE C.F. – Trans. AIME, **vol. 194**, (1952), p. 766.
[61] HOLDEN F.C., WATTS A.A., OGDEN H.R. and JAFFEE R.I. – Trans. AIME, (January 1955), p. 117.
[62] WILLIAMS D.N., WOOD R.A., OGDEN H.R. and JAFFEE R.I. – Trans. AIME, **vol. 218**, (1960), p. 787.
[63] LÜTJERING G. and WEISSMANN S. – Metallurgical Trans., **vol. 1**, (1970), p. 1641.
[64] WILLIAMS J.C., TAGGART R. and POLONIS D.H. – Metallurgical Trans., **vol. 2**, (1971), p. 1139.
[65] BLENKINSOP P.A. and GOOSEY R.E. – The Science, Technology and Application of Titanium. Pergamon Press, (1970), p. 783.
[66] SAULNIER A. et SYRE R. – Rev. de l'Aluminium, **n° 253**, (mai 1957), p. 505.
[67] SYRE R. et SAULNIER A. – Rev. Métallurgie, **n° 5**, (1958), p. 442.
[68] LIGNON R. – La Recherche Aérospatiale, **n° 111**, (1966), p. 3.
[69] CASTRO R. et SERAPHIN L. – Mém. Sci. Rev. Mét., **n° 12**, (1966), p. 1025.
[70] LE MAITRE F. – Mém. Sci. Rev. Mét., **n° 9**, (1970), p. 563.
[71] HOCHEID B., KLIMA R., BEAUVAIS C., RAPIN M. et ROUX C. – Mém. Sci. Rev. Mét., **n° 9**, (1970), p. 583.
[72] JORDAN Ch.B. and DUWEZ P. – Trans. ASM, **vol. 48**, (1956), p. 783.
[73] BLACKBURN M.J. – Trans. ASM, **vol. 59**, (1966). P. 876.
[74] BÜRGERS W.G. – Physica, **vol. 1**, (1934), p. 561.
[75] HOWE D.G. and GOODE R.J. – ASTM, STP **432**, (1967), p. 189.
[76] SAULNIER A. et CROUTZEILLES M. – Mém. Sci. Rev. Mét., **vol. 56**, n° 4, (1959), p. 379.
[77] CROSSLEY F.A. – Trans. AIME, **vol. 245**, (1969), p. 1963.
[78] HEITMAN G.H. and COYNE J.E. – Met. Eng. Quat., **vol. 8**, (1968), p. 15.
[79] PARIS P. – Lehigh University, Inst. of Research, report, (1961).
[80] Fifth report of a special ASTM comittee – Materials Research and Standards, **vol. 4**, n° 3, (1964), p. 107.
[81] WILLIAMS D.N. and JAFFEE R.I. – J. of Less Common Metals, **vol. 2**, (1960), p. 42.
[82] JAFFEE R.I. and WILLIAMS D.N. – Trans. ASM, **vol. 51**, (1959), p. 820.
[83] WILLIAMS D.N. – J. Inst. Metals, **vol. 91**, (1962), p. 147.
[84] BROWN B.F., FUJII C.T. and DAHLBERG E.P. – J. of the Electrochem. Soc., **vol. 116**, (1969), p. 218.
[85] CHEN C.M., BECK F.H. and FONTANA M.G. – Corrosion, **vol. 26**, (1970), p. 135.

[86] PETIT J.A. et DABOSI F. – Mém. Sci. Rev. Mét., **vol. 68**, n° 9, (1971), p. 595.
[87] LAURENT J.P. – Rapport final contrat DGRST, **n° 68-01-322**.
[88] TINER N.A., MACKAY T.L., ASUNMAA S.K. and INGERSOLL R.G. – Trans. ASM, **vol. 61**, (1968), p. 195.
[89] MACKAY T.L. – Metallurgical Trans., **vol. 2**, n° 8, (1971), p. 2299.
[90] CHURCHMAN A.T. – Proc. Roy. Soc., **A226**, (1954), p. 216.
[91] ANDERSON E.A. and JILLSON D.C. – Trans. AIME, **vol. 197**, (1953), p. 1191.
[92] BLACKBURN M.J. and WILLIAMS J.C. – Proceedings of Conference Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, NACE, (1969), p. 620.
[93] POURBAIX M. – Atlas d'Equilibres Electrochimiques à 25 °C. Gauthier-Villars, Paris, (1963), p. 213.
[94] SCULLY J.C. – Brit. Corrosion J., **vol. 1**, (1966). p. 355.
[95] ORIANI R.A. – Proceedings of Conference Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking. NACE, (1969), p. 32.
[96] PETCH N.J. and STABLES P. – Nature, **vol. 169**, (1952), p. 842.
[97] STROH A.N. – Advances in Physics, **vol. 6**, (1957), p. 418.
[98] VASSEL A., RENON Ch. et MARTINOD H. – Corrosion Traitements Protection Finition, **vol. 20**, n° 2, (1972), p. 121.
[99] VASSEL A., LAPASSET G. et AUCOUTURIER M. – C.R. Acad. Sci. Paris, **t. 274, série C**, (janvier 1972), p. 495.
[100] VASSEL A., LAPASSET G., LAURENT J.P., AUCOUTURIER M. et LACOMBE P. – Communication au Congrès International l'Hydrogène dans les Métaux, Paris, (juin 1972).

Achevé d'imprimer à l'O.N.E.R.A., juin 1972 - Dépôt légal 2e trimestre 1972 - n° 419.

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

PERMIS D'IMPRIMER

Doctorat Ingénieur

Thèse de SCIENCES PHYSIQUES (mention:chimie)

Nom VASSEL

Prénoms Alain

Date et lieu de naissance 6 Juillet 1947 à PARIS (XIV°)

SUJET :

Thèse : " Etude des facteurs métallurgiques et électrochimiques de la corrosion sous contrainte des alliages de titane TA 6V et TU2 par des essais fondés sur les concepts de la mécanique de la rupture et la technique d'autoradiographie du tritium".

Vu et approuvé :

Orsay, le 8 Juin 1972

Le Vice-Président du Centre d'Orsay :